



Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem
Szent István Campus
Környezetmérnöki Szak

**ADSZORPCIÓS ELJÁRÁSOK ÖSSZEHASONLÍTÁSA AZ
ETINILÖSZTRADIOL MEGKÖTŐDÉSÉN KERESZTÜL
EGY MEZŐGAZDASÁGI HOMOKTALAJON**

Belső konzulens:	Sebők András Tudományos segédmunkatárs
Külső konzulens:	Dr. Szabó Lili Tudományos segédmunkatárs
Készítette:	Pék Annamária Virág GJV190 levelező tagozat
Intézet/Tanszék:	Környezettudományi Intézet

Gödöllő
2023

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	3
2. Szakirodalmi áttekintés	4
2.1. Gyógyszerhatóanyagokról általánosan	4
2.2. Gyógyszerhatóanyagok jelenléte a környezetben	5
2.2.1. Gyógyszerhatóanyagok a vizekben	9
2.2.2. Gyógyszerhatóanyagok a talajban	10
2.3. A talaj és a gyógyszerhatóanyagok közötti kölcsönhatások	12
2.3.1. Gyógyszerhatóanyagok folyamatai a talajban	12
2.3.2. Gyógyszerhatóanyagok szorpciós folyamatait befolyásoló paraméterek	13
2.4. Adszorpció és deszorpció izotermák	15
2.5. Szorpciós technikák alkalmazása talajokon	18
3. A vizsgálatok módszerei	20
3.1. Talajmintavétel és mintaelőkészítés	20
3.2. Talajparaméterek meghatározása	21
3.2.1. A talaj kémhatása	21
3.2.2. Szemcseösszetétel	22
3.2.3. Szerves széntartalom	23
3.2.4. Vízgazdálkodási mérések	24
3.3. A vizsgált gyógyszerhatóanyag	27
3.4. Adszorpciós kísérletek	28
3.5. UHPLC paraméterek	30
4. Eredmények és értékelésük	34
4.1. A szakaszos egyensúlyi eljárás eredményei	34
4.2. Dinamikus áramlásos módszer eredményei	37
4.3. Eredeti szerkezetű talajon végzett kísérletek eredményei	43
4.4. A különböző szorpciós módszerek eredményeinek összehasonlítása	45
5. Következtetések és javaslatok	47
6. Összefoglalás	48
7. Köszönetnyilvánítás	49
8. Irodalomjegyzék	50
9. Nyilatkozatok	56

1. Bevezetés és célkitűzések

A világszerte megnövekedett gyógyszerfogyasztás egyre nagyobb aggodalomra ad okot, hiszen a gyógyszerhatóanyagok az emberi szervezetből a kiválasztás során akár változatlan formában is a szennyvízrendszerekbe kerülhetnek. A települési szennyvíztisztító telepek ezeket a szerves mikroszennyezőket a víztisztítási folyamatok során nem képesek teljes mértékben eltávolítani. Ezáltal a gyógyszerhatóanyagok megjelenhetnek a környezetben, így a felszíni vizekben és a talajban is. Sok esetben a környezetben nem bomlanak le maradéktalanul, ezért hosszú időn át jelen lehetnek, ami súlyos környezeti problémákhoz vezethet. A talajba kerülő gyógyszerhatóanyagok sorsát több kölcsönhatás befolyásolhatja. Ilyenek a szorpciós folyamatok, melyek fontos szerepet játszanak a mikroszennyezők további sorsában. Az adszorpció során ezen szennyezők megkötődnek a talajszemcséken, deszorpció során pedig felszabadulhatnak és újra a talaj oldott fázisába kerülhetnek. Ezek az anyagok a talaj szemcsékről deszorbeálódhatnak, ezáltal elérhetővé válhatnak a növények számára a tápanyagfelvétel során. Továbbá az esőzéssel vagy az öntözéssel, nagyobb valószínűséggel mosódhatnak le a talaj mélyebb rétegeibe, akár a talajvízbe. Laboratóriumi körülmények között a legelterjedtebben alkalmazott adszorpciós eljárások a szakaszos egyensúlyi és a dinamikus átfolyásos módszerek. Diplomamunkám során ezt a két kísérlet típust alkalmaztam a 17- α -etinilösztradiol (EE2) szorpciós folyamatainak vizsgálatára. Ezen felül kísérleteket végeztem bolygatatlan, eredeti textúrájú talajoszlopon is, annak érdekében, hogy megvizsgáljam a mintaelőkészítés szerepét az adszorpciós vizsgálatokban. Célom összevetni a három különböző eljárás eredményeit egymással, illetve összehasonlítani a talaj adszorpciós affinitását a különböző rendszerekben. Továbbá arra keresem a választ, hogy a szakaszos egyensúlyi eljárás eredményei helyes képet adnak-e a talaj adszorpciós kapacitásáról, a dinamikus rendszerekhez képest.

2. Szakirodalmi áttekintés

2.1. Gyógyszerhatóanyagokról általánosan

A xenobiotikumok környezetidegen anyagok, melyek eredetüket tekintve lehetnek természetesek vagy antropogénak. Természetes anyagok lehetnek például az alapkőzetből származó arzén vagy a gombák által termelt antibiotikumok és a fitoösztrogének. A xenobiotikumok azonban főként szintetikus vegyületek, nincs közös vonás a fizikai és kémiai tulajdonságaikban, valamint az egészségre gyakorolt hatásukban sem. Idetartoznak a gyógyszerészeti hatású anyagok (Pharmaceutically Active Compounds, PhACs) és az endokrin rendszert károsító vegyületek (Endocrine-disrupting Chemicals, EDCs) is (Lacey 2004). Az EDC-k a hormonális rendszert megzavaró anyagok, melyek többnyire mesterségesek, de lehetnek természetes eredetűek is, mint az ösztrogének. Szintetikus formájuk megtalálható számos vegyi anyagban, mosószerekben, növényvédőszerekben és egyes nehézfémek is hormonhatásúak lehetnek. Ezek az anyagok a szervezetbe kerülve főként káros fejlődési, reprodukciós, neurológiai, immunrendszeri hatásokat fejthetnek ki, ezek mellett daganatok kialakulásához is vezethetnek (Monneret 2016). A gyógyszerhatóanyagok főként kis molekulású, poláris, szerves vegyületek változatos csoportja, melyet a humán- és az állatgyógyászatban használnak (Liu & Wong 2013). A célszerkezetben kifejtett specifikus aktivitásra fejlesztették ki, betegségek megelőzésére, kezelésére és az életminőség javítására (Patel et al. 2019). A humángyógyászatban jelenleg több, mint 3000 hatóanyag van használatban az Európai Unióban. Ezen anyagok a mindennapi élet részévé váltak úgy, mint a fájdalomcsillapítók, antidepresszánsok, gyulladáscsökkentők, antibiotikumok és a fogamzásgátló szerek (Couto et al. 2019). A gyógyszerhatóanyagok többféleképpen osztályozhatók. Csoportosíthatók kémiai szerkezetük, hatásmódjuk, biológiai aktivitásuk és céljuk szerint (Kümmerer 2010). Eredetüket tekintve lehetnek természetesek, szintetikusak és félszintetikusak. Gyógyszerhatóanyagok közé sorolnak egyes természetben előforduló anyagokat is, mint a női szteroid hormonokat, például az ösztront (E1), a 17 β -ösztradiolt (E2) és az ösztriolt (E3) (Sakaji et al. 2004).

2.2. Gyógyszerhatóanyagok jelenléte a környezetben

A környezetet érintő természetes és antropogén tényezők egyaránt befolyásolják az ökoszisztéma állapotát. Azokat a szennyezőanyagokat, melyek nagyon alacsony koncentrációban találhatók meg a környezetben (ng/dm^3 - $\mu\text{g/dm}^3$), mikroszennyezőknek nevezzük. Kémiai csoportosításuk szerint lehetnek szerves és szervetlen vegyületek. Szervetlen anyagok a kadmium, ólom, arzén vagy a cianid. A szerves mikroszennyezők biológiailag nem, vagy nehezen lebonthatók és többnyire perzisztensek. Idetartoznak a humán- és állati gyógyszermaradványok, a növényvédőszer, a kozmetikai és testápoló szerek, az élelmiszer adalékanyagok, valamint az ipari eredetű vegyületek (Knisz & Vadkerti 2021, Papagiannaki et al. 2022). Napjainkban a gyógyszerhatóanyagok alkalmazása széles körben elterjedt a humán- és az állatgyógyászatban, a népesség növekedése és az orvosi technikák fejlődése miatt környezeti problémává váltak (Kosma et al. 2020). A gyógyszerhatóanyagok között vannak poláros és apoláros vegyületek is. Környezetbeli mobilitásuk változó, mivel a hidrofób hatóanyagok könnyen akkumulálódhatnak, míg a hidrofilek mobilisabbak lehetnek (Majumder et al. 2019). Előfordulásukért különböző források a felelősek, úgy, mint a kommunális és ipari szennyvíz, a fel nem használt gyógyszerek nem megfelelő elhelyezése és a hulladéklerakók csurgalékvize (1. ábra) (Couto et al. 2019).

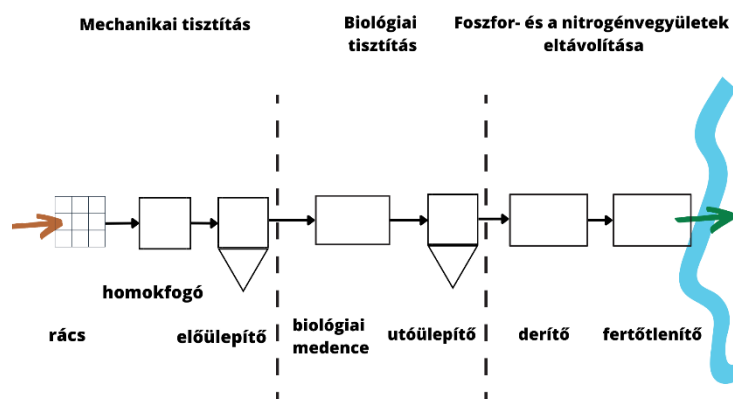


1. ábra Gyógyszerhatóanyagok a környezetben (Saját ábra)

A legtöbb esetben a gyógyszerhatóanyagok az emberi szervezetben nem metabolizálódnak teljesen. Felszívódásukat számos tényező befolyásolhatja úgy, mint a fizikai-kémiai tulajdonságaik (pl. oldhatóság és hidrofóbicitás) és a pH. A hatóanyagok kiválasztás során akár változatlan formában is a szennyvízrendszerekbe kerülhetnek, majd a települési szennyvízkezelő telepekre (Kosma et al. 2020). A hagyományos szennyvíztisztítási technológiákat eredetileg nem a szerves mikroszennyezők kezelésére tervezték, hanem elsősorban a biológiailag lebomló szén-, nitrogén- és foszforvegyületek, valamint a mikrobiológiai szervezetek eltávolítására (Yan et al. 2014). A gyógyszerhatóanyagok a hagyományos kezelési módszerekkel szemben ellenállóak. Azonban vannak olyan új eljárások, amik viszont hatékonyan eltávolítják ezen anyagokat. A fejlett oxidációs eljárások (Advanced Oxidation Process - AOP) sokkal nagyobb hatékonyságot mutatnak az szerves mikroszennyezők eltávolításában. Az ózonalapú AOP-k kedvezőnek bizonyultak az alacsony kezelési idő és a nagy hatékonyság miatt, azonban az ilyen berendezéseknek magas beruházási költséggel rendelkeznek. Ezekkel az eljárásokkal sem lehet viszont teljes lebontást elérni, mert különböző átalakulási termékek keletkezhetnek, amelyek akár még toxikusabbak lehetnek, mint az alapvegyület (Majumder et al. 2019). Az oxidációs eljárások mellett az aktív szenes megkötés is hatékonyan bizonyul a szerves szennyezők csökkentésére. A nagy fajlagos felülete ($500\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$) miatt ideális adszorbensnek tekintik. Mivel erős adszorpciós képességet tud kialakítani a mikroszennyezőkkel, így ezeket az anyagokat megkötődés révén tudja eltávolítani a szennyvízkezelés során (Guillossou et al. 2019).

A szennyvíztisztító telepek célja a szennyezőanyagok olyan minőségű és mértékű eltávolítása, hogy a tisztított szennyvíz meghatározott kémiai paramétereknek feleljen meg. Tisztítás után a kezelt szennyvíz a felszíni vizekbe kerül bevezetésre, ezért is fontos, hogy a szennyezőanyagok koncentrációja határérték alatt legyen. A hagyományos szennyvíztisztítás (2. ábra) során az első fázisban történik a mechanika tisztítás, mely során a nagyobb méretű szilárd szennyezők és a finom lebegő szemcsék eltávolítása történik. A szűréshez rácsokat, szitákat, szűrőket és homokfogókat használnak. A szennyvíztisztítás második fázisa a biológiai tisztítás. Ebben a fázisban történik a szerves anyag eltávolítása és a nitrifikáció aerob baktériumok jelenlétében. Széles körben használt az eleveniszapos, a merülőtárcsás és a csepegtetőtestes berendezés. A harmadik fázis célja a foszfor- és a nitrogénvegyületek eltávolítása. Anaerob körülmények között baktériumokkal vagy vegyszerek adagolásával. A tisztítási fázisok után még egy fertőtlenítésen esik át a szennyvíz, mielőtt a befogadó vízbe kerülne ki. A fertőtlenítés történhet klór hozzáadásával, UV fény vagy ózon használatával. A

szennyvíztisztítás során keletkező szennyvíziszapot víztelenítés után komposztálják, így szigorú feltételek mellett további felhasználásra alkalmas. A mikroszennyezők eltávolítása miatt válik szükségessé egy negyedik tisztítási fázis. Ígéretesnek tartják a poliszacharidok közé tartozó ciklodextrinek használatát, illetve a membrános tisztítást nanoszűrőkkel és fordított ozmózissal (Karches 2020). Ciklodextrinek használata nemcsak az élelmiszer-, a gyógyszer- és a vegyiparban jelentős, hanem a környezetvédelmi eljárásokban is. A ciklodextrin hat, hét vagy nyolc glükopiranozból álló oligoszacharid. Ezek a keményítőtől előállítható molekulák belső apoláris üreggel és külső poláris felülettel rendelkeznek. A szennyvíztisztításban a ciklodextrin azon tulajdonságát használják ki, hogy kovalens kötással zárványkomplexekeket képeznek, így képesek eltávolítani egy adott oldatból a szennyező anyagokat (Tian et al. 2020). Fenyvesi és mtsai. (2020) elsőként alkalmazták Magyarországon harmadlagos kezelésként ezt a szorpciós technológiát. A kutatás során a ciklodextrin adszorbens hatékonyságát 9 hatóanyagon vizsgálták egy szennyvíztisztító telepen. 7 vegyület esetében (ösztadiol, etinilösztadiol, ösztrol, diklofenák, ibuprofén, biszfenol A és koleszterin) nagyobb, mint 80%-os volt az eltávolítási hatékonyság. A szerves szennyezők jellemzően 5 µg/l koncentrációban voltak jelen, mely a kezelés után 0,001-1 µg/l-ra csökkent le.



2. ábra A szennyvíztisztítás folyamata (Saját ábra)

Szabó és mtsai. (2013) dipiron metabolitok [4-amino-antipirin (4-AA), 4-acetil-aminoantipirin (4-AAC), 4-formil-amino-antipirin (4-FAA) és 4-metil-amino-antipirin (4MAA)] koncentrációját vizsgálták két budapesti szennyvíztisztító telep szennyvizében. A kísérletek elvégzéséhez a befolyó, a biológiai úton tisztított, illetve a fertőtlenített vízből származó mintákat vizsgálták. Általánosan elmondható, hogy a befolyó szennyvízben nagyobb volt a

metabolitok koncentrációja, mint a kezelt vízben. Az összes vizsgált vegyület jelen volt $\mu\text{g/l}$ koncentráció tartományban. A 4-AA és a 4-MAA metabolitokat azonban időnként a kimutatási határ alatt detektálták. A rájuk vonatkozó mért értékek nagyobb szórást mutattak, ezért nem lehetett szignifikáns következtetéseket levonni, míg a 4-AAA metabolit eltávolítási hatásfoka 65-95% között alakult. A 4-FAA esetében a bontási hatásfok igen alacsony, csak 5-30% volt. Fertőtlenítés során további 15-17%-os eltávolítási hatékonyságot tapasztaltak a detektált dipiron metabolitok esetében. Az adatok azt mutatják, hogy a hagyományos szennyvízkezelő csak egyes metabolit esetében volt hatékony.

Gaffney és mtsai. (2017) egy portugál szennyvíztisztító telep hatékonyságáról számoltak be. A kutatás során 32 gyógyszerhatóanyagot vizsgáltak. Leggyakrabban fájdalomcsillapítókat, gyulladáscsökkentőket, antibiotikumokat és görcsoldókat találtak $\mu\text{g/l}$ koncentrációban. A befolyó szennyvízben ibuprofént átlagosan $22 \mu\text{g/l}$ koncentrációban detektáltak. Az előszűrés alacsony hatékonyságot mutatott, a ciprofloxacín és a diklofenák esetében kevesebb, mint 10%-os eltávolítást mértek. Az elsődleges tisztítás során a ciprofloxacín és diklofenák hatóanyagok közel 15 %-a, míg a karbamazepin esetében 32% került kiszűrésre. Az aerob és anaerob kezelések hatékonyabbak az előző tisztítási folyamatoknál. Az utolsó lépésben a ciprofloxacín 77%, a diklofenák 21%, a karbamazepin 28% eltávolítási hatékonyságot mutatott.

A szennyvíztisztítást követően a kezelt szennyvizek még mindig jelentős mennyiségben tartalmazhatnak gyógyszermaradványokat (ng/l és $\mu\text{g/l}$ koncentráció tartományban), melyeket felszíni víztestekbe juttatnak ki. A felszíni vizek egy részét pedig a közeli mezőgazdasági területek öntözésére használják fel. Szigorú követelmények mellett a tisztított szennyvízzel közvetlenül is öntöznek vízhiányos területeken úgy, mint Franciaországban, Görögországban vagy Spanyolországban. A tisztítás során a szerves mikroszennyezőket a folyadék fázisban lévő lebegő szilárd anyagok megköthetik, majd ülepedés után újra deszorbeálódhatnak a folyadék fázisba. A szennyvízáramból leválasztott szerves szennyezők a kommunális szennyvíziszapban megkötődnek. A szennyvízkezelés során keletkező iszapot talajjavítóként újra felhasználhatják (Xie et al. 2015). Magyarországon évente közel 230000 tonna szennyvíziszap keletkezik, mely 25-30%-át talajjavító célra használják fel (Petróczi 2022). A mezőgazdasági felhasználásához betartandó határértéket az 50/2001. (IV. 3.) Kormányrendelet szabályozza. A szennyvíziszap mezőgazdasági hasznosítását tekintik a kezelt szennyvíz felhasználása mellett a gyógyszermaradványok környezetbe jutásának a fő

útvonalaként. A gyógyszerhatású anyagok jelenléte a környezetben felhalmozódáshoz, az élővilág és az ember visszafordíthatatlan károsodásához vezethet (Xie et al. 2015, Yan et al. 2014).

2.2.1. Gyógyszerhatóanyagok a vizekben

Jelenleg több, mint 3000 vegyületet használnak a forgalomban gyógyszerként és az éves termelés meghaladja a több száz tonnát. Az 1980-as években detektáltak először gyógyszerhatóanyagokat a vízi környezetben, az analitikai eszközök fejlődése lehetővé tette a kis koncentrációjú hatóanyagok kimutatását. Számos tanulmány számolt be a gyógyszerhatóanyagok előfordulásáról főként a felszíni és felszín alatti vízforrásokban. Az eredmények országtól, régióktól, a terület fogyasztási szokásaitól és az iparok helyétől függően változhatnak. Általánosságban elmondható, hogy az antibiotikumok és a fájdalomcsillapítók voltak a leginkább kimutatott szerves mikroszennyezők Európában és Ázsiában, míg az ösztrogének a latin-amerikai és karibi államokban, valamint Afrikában. Az EE2 még az Európai Megfigyelési listán (Watch list) is megtalálható, annak érdekében, hogy monitorizálni lehessen a hatóanyag koncentrációját a környezetben (Papagiannaki et al. 2022).

Maász és mtsai. (2019) a Balaton és vízgyűjtő területén 134 gyógyszerhatóanyagot vizsgáltak, melyből 69-et detektáltak. Az azonosított vegyületek forrása főként a közeli szennyvíztisztító telepekhez köthetők, hiszen a kezelt szennyvízzel, kisebb vízfolyásokon keresztül jutnak el a Balatonba. Legnagyobb mennyiségben szív és érrendszeri gyógyszereket, fájdalomcsillapítókat, valamint fogamzásgátlószereket mutattak ki a vizsgált területen. A karbamazepin minden mintában jelen volt, átlagosan 160 ng/l koncentrációban. További három gyógyszerhatóanyag előfordulási gyakorisága meghaladta a 95%-ot úgy, mint a lamotrigin (129,2 ng/l), a tramadol (31,8 ng/l) és az ösztro (1,8 ng/l).

Kondor és mtsai. (2020) kutatásuk során 111 hatóanyagot vizsgáltak a Duna budapesti szakaszán. Emellett kutatásukban parti szűrőű kutak hatékonyságát is vizsgálták. A vizsgált hatóanyagok közül 52-t mutattak ki, amiből az ivóvízben 32-t azonosítottak. A minták felében 15 féle hatóanyagot találtak. Leggyakrabban szív és érrendszeri gyógyszerhatóanyagokat, antidepresszánsokat, gyulladáscsökkentőket mutattak ki. A karbamazepin 77,2 ng/l, a tramadol 23 ng/l és az ösztro 0,39 ng/l koncentrációban volt jelen az egyes mintákban.

A gyógyszermaradványok jelenléte már alacsony koncentrációban is káros hatást gyakorolhatnak az ökoszisztémára. Hatásuk szerint lehetnek toxikusak, rezisztencia kialakulását előidézők és hormonműködést zavarók. A gyógyszerhatóanyagok már 1-10 ng/l koncentráció közötti tartományban is hatással lehetnek a vízi élőlényekre. Zavarhatják az endokrin rendszert és a hormonszintet, így befolyásolva például a szaporodási viselkedést és ivarsejtek érését. Ezáltal egyes fajok egyedszáma lecsökkenhet, ami akár az adott faj fennmaradását is veszélyeztetheti (Pirger 2017). Staszny és mtsai. (2021) méréseik során kimutatták, hogy a halak testének és pikkelyeinek alakváltozásáért egyes gyógyszerhatóanyagok a felelősek. Ezek a vegyületek a citalopram hangulatjavító, a szív és érrendszeri betegségekre használt propranolol, a reumás panaszokra alkalmazott kodein és az érbetegségek esetében használt trimetazidin voltak. Az emberi szervezetbe kerülve a gyógyszerhatóanyagok megváltoztathatják az idegrendszer működését, a génállományt, valamint befolyásolhatják a hormonális folyamatokat is (Pirger 2017).

2.2.2. Gyógyszerhatóanyagok a talajban

A vízhiány, mint környezeti probléma fontos szerepet játszik a gyógyszerhatóanyagok környezetbe kerülésében, főként a mezőgazdasági ágazatban. A növekvő vízigényének miatt, egyre gyakrabban alkalmaznak tisztított szennyvizet a mezőgazdasági területek öntözésére. Azonban Magyarországon inkább a közeli felszíni vizekből öntöznek, nem közvetlenül a kezelt szennyvízzel. A tisztított szennyvíz szerves és ásványi anyag tartalma kedvező lehet a növények fejlődésének, azonban ezzel együttesen a szerves mikroszennyezők célzottan a mezőgazdasági területekre kerülhetnek (Manasfi et al. 2020). A szennyvízkezelés során keletkező szilárd melléktermék, a szennyvíziszap értékes szerves anyag és növényi tápanyag tartalommal rendelkezik, felhasználása előtt azonban stabilizálni és fertőtleníteni szükséges. Alkalmazása a mezőgazdaságban széles körben elterjedt, hiszen növeli a talaj vízmegkötő kapacitását, nedvességtartalmát, humusztartalmát és csökkenti a tápanyag kimosódás kockázatát (Tasnádi 2022). A nyersiszap földeken való elhelyezése további forrása lehet a gyógyszermaradványok talajba jutásának. Továbbá az állatgyógyászatban is számos gyógyszerhatóanyagot alkalmaznak úgy, mint különböző antibiotikumokat és hormonokat. A kezeléseket követően a szerves mikroszennyezők és bomlástermékeik a vizelettel és a széklettel együtt változatlan vagy mikrobiológiailag inaktív formában környezetbe jutnak. Az állatgyógyászati hatóanyagok tehát, egyrészt a szabadon tartott állatok kezelésével, valamint közvetett módon a hígtrágya elhelyezésével juthatnak ki a környezetbe. A

gyógyszervegyületek így a talajba és kimosódás által a talajvízbe juthatnak. A szárazföldeken történő lefolyáson keresztül pedig a felszíni vizekbe vándorolhatnak. Ezen molekulák megjelenése aggodalomra adnak okot a talajban, a víztestekben és az ökoszisztémákra gyakorolt potenciális káros hatásuk miatt (Kim et al. 2012). Számos kutatás vizsgálta a gyógyszerhatóanyagok megkötődését a talajon. Szabó és mtsai. (2020) szorpció izotermákkal állapították meg, hogy a talaj kedvez a EE2 gyógyszervegyület megkötődésének. A gyógyszerhatóanyagok jelenléte a talajban főként azért is jelent potenciális kockázatot, mivel a növények tápanyagfelvétel során felvehetik a szerves mikroszennyezőket. A különböző fizikai-kémiai tulajdonságú hatóanyagok más-más szövetekben halmozódnak fel. Például a vízben könnyebben oldható anyagok a szárakban és levelekben, míg a hidrofób anyagok inkább a gyökerekben halmozódnak fel (Manasfi 2020). Boxall és mtsai. (2006) az állatgyógyászati készítmények növények általi felvehetőségét vizsgálták a talajban. A kutatást saláta és répa növényeken végezték, a mérések során antibiotikumokat és gyulladáscsökkentő gyógyszerhatóanyagokat vizsgáltak. A fenilbutazon és az enrofloxacin hatására csökkent a növények növekedése. A saláta levelekben a trimetoprim mérték a legalacsonyabb, 6 µg/kg és a levamizolt a legmagasabb, 170 µg/kg koncentrációban. A sárgarépa gyökerében gyógyszerhatóanyagokat 2,8 és 13 µg/kg közötti koncentráció tartományban detektáltak.

Nemcsak a növényekre, hanem a talajban élő mikroorganizmusokra is hatással vannak a gyógyszerhatóanyagok. A mikroorganizmusok fontos szerepet játszanak az ökoszisztéma rendszerében, hiszen hozzájárulnak a talaj állapotához, közvetítenek a biogeokémiai ciklusokban és szabályozzák azok folyamatait. A gyógyszerhatóanyag hatása befolyásolja a mikroorganizmusok működését, ami következményekkel jár az ökoszisztémát nézve. Egyrészt az antibiotikumok gátolhatják a mikrobiális szervezeteket és a funkciójukat, ezáltal veszélyeztethetik más szervezetek folyamatait és növekedését. Egyes mikroorganizmusok védekezési mechanizmust fejthetnek ki a gyógyszermaradványokkal szemben, ilyen az antimikrobiális rezisztencia kialakulása (AMR). Továbbá tápanyagforrásként használhatják azokat a folyamatos növekedésükhöz, ez viszont más baktérium törzsek megjelenéséhez vezethet. Tehát az antibiotikumok jelenléte kedvez az AMR kialakulásának és elterjedésének (Gallego & Martin-Laurent 2020.).

2.3. A talaj és a gyógyszerhatóanyagok közötti kölcsönhatások

2.3.1. Gyógyszerhatóanyagok folyamatai a talajban

A talaj a földkéreg legfelső laza és termékeny rétege, egy háromfázisú polidiszperz rendszer, melyet szilárd-, folyadék- és légnemű fázisok alkotnak. A szilárd fázis a talaj térfogatának körülbelül 50%-át tölti ki. Melyet szervesetlen részecskék (például különböző ásványi anyagok), illetve élő és holt szerves anyagok alkotnak. A folyadék fázis pedig egy vizes közegű talajoldat, amit ásványi sók, oldott szerves anyagok, alacsonyabb molekulatömegű humuszanyagok, fémkomplexek és egyéb molekulák alkotnak. Hasonlóan a légköri levegőhöz a talajlevegőt alapvetően O_2 , N_2 , CO_2 és vízgőz alkotja (Filep 1988, Szalai & Jakab 2011).

A kolloidok a talaj olyan aktív alkotórészei, melyek átmenetet képeznek az oldott és szilárd fázis között. Olyan szerves és szervesetlen részecskék, melyek mérettartománya 1-500 nm közé esik. Megkülönböztetünk ásványi és szerves kolloidokat, illetve szerves-ásványi kolloidkomplexeket. Ásványi részek közé tartoznak az agyagásványok, ásványtörmelékek, amorf kovasavak, illetve vas- és alumínium-hidroxidok és oxi-hidroxidok. A szerves kolloidok közé pedig a humuszanyagok és a nem humusz jellegű szerves kolloidok sorolhatók. A talajokban az ásványi és a szerves kolloidok általában nem külön-külön fordulnak elő, hanem összekapcsolódásukkal kolloidkomplexumokat alkotnak (Filep 1988, Szalai & Jakab 2011).

A gyógyszerhatóanyagok a talajba kerülve, a talajrészecskék felületeivel kölcsönhatásba lépnek. Különböző folyamatok játszódnak le úgy, mint az adszorpció, vagy a deszorpció. Az adszorpció egy olyan fizikai vagy fizikai-kémiai folyamat, mely során egy szilárd anyag felületén kötődnek meg gáz, folyadék vagy egy oldott anyag molekulái. Adsorbensnek nevezik azt a szilárd fázist, mely felületével egy vegyület kémiai kötéseket képes kialakítani. Az így megkötött anyag pedig az adszorbeátum. Az adszorpción belül megkülönböztetünk három féle folyamatot: fizikai adszorpció, kémiai adszorpció és ioncsere. Fizikai adszorpciót kisebb energiájú megkötődés jellemzi, általában az adszorbens felületén fellépő van der Waals típusú kölcsönhatások eredménye, de ide tartoznak a különféle hidrofób, valamint az elektrosztatikus kölcsönhatások is. A kémiai adszorpciót nagyobb energia jellemzi, a vegyületek elsőrendű kémiai kötésekkel kapcsolódnak az adszorbenshez. A gyógyszerhatóanyagok általában elsőrendű kötések (kovalens kötés), valamint hidrofób és

elektrosztatikus kölcsönhatásokat alakítanak ki a környezeti rendszerekkel. Az adszorpciós folyamat ellentéte a deszorpció, ami az adszorbeált anyag felszabadulását jelenti az adott felületről. Deszorpció mértéke nagyobb a kisebb energiával megkötődő gyógyszermolekulák esetében. A szorpciós folyamatok egyensúlyi mivoltából adódóan a talajban folyamatos az adszorpció és a deszorpció, de azok mértékét erősen befolyásolják a külső környezeti paraméterek (Filep 1988, Helmenstine 2019).

2.3.2. Gyógyszerhatóanyagok szorpciós folyamatait befolyásoló paraméterek

A talajban lejátszódó szorpciós folyamatokat számos tényező befolyásolhatja úgy, mint a mikroszennyezők fizikai-kémiai tulajdonságai, a környezeti faktorok és a talajrészecskék tulajdonságai. Ilyenek lehetnek a pH, a nedvességtartalom, a szerves anyag tartalom, az agyagásványok mennyisége, az ionerősség, a kationcsere-kapacitás és a hőmérséklet (Wang & Wang 2015).

2.3.2.1. pH

A pH az egyik legfontosabb tényező, ami befolyásolhatja egy anyag megkötődését. A talaj kémhatása általában a gyengén savas és az enyhén lúgos (pH 4,5-9,0) közötti tartományba esik. Számos tényező befolyásolhatja a talaj pH-ját úgy, mint a nedvességtartalom, az ionösszetétel vagy a hőmérséklet. A pH érték megváltoztatásával a disszociációtól függően változik a gyógyszerhatóanyagok megkötődése (Xu et al. 2021). Xu és mtsai. (2021) gyógyszerhatóanyagok szorpciós folyamatainak vizsgálatával megállapították, hogy a pH érték növelése gátolja a pozitív töltésű hatóanyagok szorpciós folyamatait. A szulfametoxazol hatóanyag esetében a szorpció mennyisége fokozatosan csökkent. A pH érték növelésével a vegyület pozitív töltése csökken, ezáltal kevesebb molekula tudott megkötődni. Guo és mtsai. (2014) a tilozin antibiotikum adszorpcióját vizsgálták pozitív töltésű goethiten. Savas közegben a tilozin pozitív töltéssel rendelkezik, így az elektrosztatikus taszítás miatt nem tud megkötődni. Lúgosabb közegben azonban nem disszociálódik, így megszűnik az elektrosztatikus taszítás. A pH növekedése által a tilozin semleges töltésű lesz és ez a növekvő adszorpcióját eredményezi.

2.3.2.2. Hőmérséklet

A hőmérséklet megváltoztatásával a gyógyszerhatóanyagok megkötődése a talajon csökkenhet vagy növekedhet. Balarak és mtsai. (2020) antibiotikumok és gyulladáscsökkentő

hatóanyagok adszorpcióját vizsgálták különböző adszorbenseken. Bebizonyították, hogy a hőmérséklet változtatásával megváltozik az adszorpció kapacitás. A hőmérséklet növelésével nőhet a megkötődés mértéke. Hiszen megnövekszik azon a részecskék száma, melyek megfelelő szintű energiával rendelkeznek ahhoz, hogy az aktiválási energia gátat legyőzzék. Ezzel szemben a hőmérséklet csökkenésével, csökkenhet az adszorpció kapacitás. Ezáltal csökken a hatóanyagok és az adszorbens felülete közötti adszorpció erő, így csökken az adszorpció során megkötött vegyületek mennyisége.

2.3.2.3. Ionerősség

Az ionerősség megváltoztatása többféleképpen is képes befolyásolni a gyógyszerhatóanyagok megkötődését. Egyrészt befolyásolja az ionok és az ionos gyógyszerhatóanyagok közötti versenyt a szorpció helyekért. Ezen az elven működnek a CaCl_2 oldatos deszorpció vizsgálatok. Hiszen a Ca^{2+} ionok elektrosztatikusan kötődnek a talajszemcsék felületéhez és képesek helyettesíteni a savas csoportok H^+ -ionját (Xu et al. 2021, OECD 106, 2000). Továbbá, ha a töltött részecskék felületén az elektromos kettős réteg vastagsága csökken, akkor az a negatív töltések csökkenését is jelenti. Ez a pozitív töltések szorpciójának és a negatív töltésű gyógyszerhatóanyagokkal szembeni elektrosztatikus taszítás csökkenését is eredményezi (Laak et al. 2005).

2.3.2.4. Gyógyszerhatóanyagok fizikai-kémiai tulajdonságai

Számos gyógyszerhatóanyag disszociálódik különböző kémhatásokon, ezáltal befolyásolva az adszorpció kölcsönhatásokat. Zhang és mtsai (2021) a szulfadiazin, az atenolol és a koffein szorpció folyamatát vizsgálta mezőgazdasági talajmintákon. Kutatásuk során a szulfadiazin negatívan disszociált és nem-disszociált állapotban volt jelen a talaj kémhatásától függően. Mivel a talaj felülete többnyire negatív töltésű, ezért a hatóanyag negatívan-disszociált állapota nem kedvezett a megkötődésnek, hiszen elektrosztatikus taszító erők léptek fel közöttük. Azonban az atenolol és a koffein disszociált formája pozitív töltésű volt az adott kémhatáson, így a talaj és a hatóanyagok között elektrosztatikus kölcsönhatás alakult ki. A pozitív töltésű hatóanyagok esetében, tehát nagyobb adszorpció affinitás volt megfigyelhető. Paz és mtsai. (2016) vizsgálatuk során megállapították, hogy a gyógyszerhatóanyagok különböző funkciós csoportjai miatt eltérő adszorpció viselkedést mutatnak a talajban. Bebizonyították, hogy a lamotrigin a karbamazepinhez képest nagyobb mértékben kötődik meg. A lamotriginben lévő triazingyűrű és aminocsoport teszi lehetővé,

hogy a molekula hidrogénkötéseket alakítson ki a talaj funkciós csoportjaival, míg a karbamazepin korlátozottan tud csak hidrogénkötéseket kialakítani.

2.3.2.5. Talajkomponensek tulajdonságai

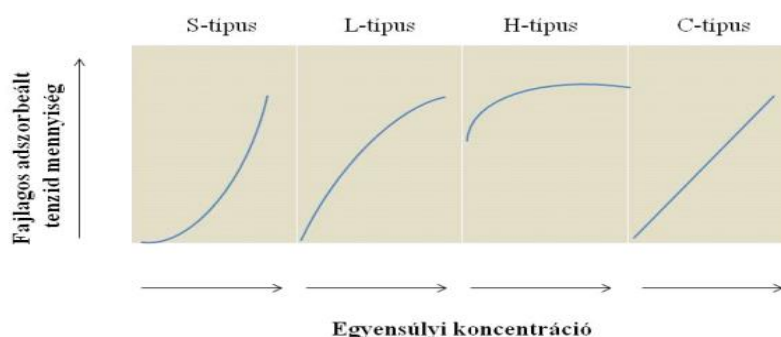
A talaj legfontosabb részei a talajkolloidok, melyek nagy fajlagos felülettel (specific surface area - SSA) rendelkeznek. Az SSA, a talaj egységnyi tömegére vonatkoztatott felület mértékét adja meg m^2/g mértékegységben. A nagysága összefüggésbe hozható a kationcserélő kapacitással és a talajok víztartó képességével is. Emellett meghatározó szerepe van a talaj felületén lejátszódó folyamatokban, hiszen befolyásolja a talaj fizikai-kémiai tulajdonságait. Azonban nem csak a SSA gyakorol hatást a gyógyszerhatóanyagok adszorpciójára és mozgékonyására, hanem a töltésviszonyok is (Molnár et al. 2019).

A talajok sokféleségét tekintve különböző mennyiségű szerves- és ásványi anyag tartalommal és szemcseméret eloszlással rendelkeznek. Az egyes talajtípusok SSA nagysága között, így igen nagy eltérések alakulhatnak ki. A talaj textúráját a homok, iszap és agyag frakciók százalékos aránya adja meg. Az elsősorban homoktartamú talajok viszonylag kis fajlagos felülettel rendelkeznek, szemben a jelentős mennyiségű agyag és szerves anyagot tartalmazó talajokkal. A talaj az agyagtartalma miatt, nagyobb fajlagos felülettel rendelkezik, így nagyobb az adszorbeáló képessége az alacsony agyagtartalmú talajokhoz képest (Pennel 2002, Zhi et al. 2019).

2.4. Adszorpció és deszorpció izotermák

A szennyezőanyagok kölcsönhatásait az adszorbens felületével az adszorpció izotermák (vagy egyenletek) írják le, melyek ismerete szükséges a szorpció folyamatok megfelelő megértéséhez. Az adszorpció izotermák olyan görbék melyek egy anyagnak a szilárd fázison megkötött mennyiségét írják le állandó hőmérsékleten. Kinetikai szempontok szerint az adszorpció egyensúlyt dinamikus egyensúlyi állapotként határozzák meg, amelyben az adszorpció és a deszorpció sebességek egyenlők (Foo & Hameed 2010). Giles és mtsai. (1960) osztályozták a híg oldatok szorpció folyamatainak függvényeit. Az osztályozásban az egyensúlyi görbéket a kezdeti meredekség alapján négy fő csoportba sorolták, miszerint L-, S-, H- és C-típusú izotermákat különböztettek meg (3. ábra). Az izotermák alakja a megkötött anyag adszorbenshez való kötődési erősségéről és affinitásáról ad információt. Az S-típusú izoterma esetében az adszorbens és az oldat molekulái között kisebb kölcsönhatás

jelentkezik. Ezért az oldott anyag molekulái között versengés alakul ki a szabad kötőhelyekért. Az L-típusú (Langmuir-izoterma) görbe esetében a koncentráció növekedésével csökken a megkötött anyag mennyisége (vagyis az izoterma meredeksége), tehát csökken a szabad adszorpciós kapacitás¹. Az adszorbens telítődését követően, nem tud több anyag megkötődni a felületen, így az izoterma ellaposodik. Az L- és a H-típusú izoterma közötti alapvető különbség az izoterma lefutásában jelentkezik. Míg az L-típusú görbe kiindulópontja az origóban van, a H-típusú, azaz a nagy affinitású izoterma kezdeti része függőleges irányú. Ebben az esetben a molekulák erősen megkötődnek, ezáltal nagy mértékben telítődik az adszorbens. Az összes kötőhely elfoglalása révén a görbén egy vízszintes plató jön létre, ezt hívjuk telítési görbének. C-típusú izoterma, más néven lineáris izoterma esetében, a koncentráció növekedésével folyamatosan nő a megkötött anyag mennyisége és nincs telítési görbe jellege. Az S- és az L-típusú görbék esetében a Langmuir-egyenlet használata jellemző, közepes koncentráció tartományban azonban a Freundlich-izoterma is alkalmazható. C-típusú görbénél jellemzően a Freundlich-egyenletet használják. Talajokkal végzett adszorpciós kísérletek kiértékelésére gyakran a Langmuir- és a Freundlich-izotermákat alkalmazzák (Piccin et al. 2017).



3. ábra A Giles-féle izoterma típusok (Nagy 2019)

A Freundlich-féle adszorpciós izoterma (1) egy szilárd felület egységnyi tömege által az oldatból megkötődött molekulák mennyiségét írja le. Azt feltételezi, hogy az adszorpció egy heterogén felületen történik és az adszorbeált mennyiség a koncentráció növekedésével végtelenül növekszik.

$$q_e = K_F C_e^n. \quad (1)$$

¹ Az adszorpciós kapacitás egy az adszorbensre jellemző paraméter, mely azt mutatja meg, hogy mennyi oldott anyagot tud megkötni az adszorbens.

Az egyenletben lévő q_e a fajlagos adszorbeált mennyiség, a K_F a relatív adszorpciós kapacitás. Míg n pedig a nem-linearitási tényező, a C paraméter pedig az egyensúlyi oldatkoncentráció. A modellben az aktív helyek feltöltése során a kötési erősség csökken. A maximális adszorpciós kapacitása pedig nem mérhető jól (Filep 1988, Piccin et al. 2017).

A Langmuir-féle adszorpciós izoterma (2) az oldott anyagok esetében a következők szerint alkalmazható:

$$q_e = Q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Ahol, a q_e paraméter a fajlagos adszorbeált mennyiség egységnyi adszorbensre nézve [mg/g]. A K_L egy adszorpciós együttható [l/mg], a C_e az oldalt egyensúlyi koncentrációját jelöli. Míg a Q_{max} a lehetséges maximális adszorpciós kapacitás. Az egyenlet olyan feltételezéseken alapul, mint, hogy egymástól független, azonos erősségű aktív centrumokon történik meg az adszorpció. Továbbá az adszorpciós kötés erőssége állandó, így feltételezi, hogy a felület homogén (Filep 1988, Piccin et al. 2017).

Áramlásos körülmények esetében az adszorbeált mennyiségek és az áttörési görbék modellezéséhez többnyire a Thomas, a Yan és a Clark modelleket alkalmazzák. Az áttörési görbe segítségével meghatározható az oszlopban lévő adszorbens megkötési kapacitása. Az áttörési görbéhez, az idő függvényében kell ábrázolni az oszlopból kilépő oldat mérendő komponensének koncentrációját. Az áttörési görbe alakját számos tényező befolyásolja úgy, mint az egyensúlyi viszonyok, az oldat sebessége, az oszlopban lévő adszorbens szemcsemérete, valamint az oldat koncentrációja (Ahmed & Hameed 2018).

A Thomas modell (3) a Langmuir-izoterma feltételezésén alapul, mely szerint a megkötődés a pszeudo-másodrendű reakciókinetikának köszönhető, ahol az axiális diszperzió nem jelentős.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{TH} q_{TH} \frac{M}{Q} - k_{TH} C_0 t)} \quad (3)$$

Ahol a C_0 a kiindulási koncentráció, míg a C_t az oldat koncentrációja egy adott időpontban. A k_{TH} egy kinetikai konstans, a q_{TH} : az adszorbeált hatóanyag mennyisége. A Q az áramlási sebesség, a M a talaj tömege, míg a t az adszorpció ideje (Ahmed & Hameed 2018).

A Yan modell (4) használata során minimalizálhatók a Thomas modellből származó hiányosságok, különösen az áttörési görbe alacsonyabb, vagy magasabb időperiódusainál fellépő hibák.

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q t}{q_y W}\right)^{\alpha_y}} \quad (4)$$

Az egyenletben szereplő C_0 a kiindulási koncentráció, C_t az oldat koncentrációja egy adott időpontban. A Q az áramlási sebesség, t az adszorpció idő, W az adszorbens tömege. Az α_y egy kinetikai konstans és a q_y az adszorbeált hatóanyag mennyisége (Oliveira et al. 2020)

A Clark modell (5) az egyensúlyi eljárásoknál használt Freundlich-izoterma áramlásos modellje.

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A e^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (5)$$

Ahol a C_0 a kiindulási koncentráció, a C_t az oldat koncentrációja egy adott időpontban. Az A a kinetikai konstans, a r a sebességi állandó, t az adszorpció idő és az n a nem-linearitási tényező (Oliveira et al. 2020)

2.5. Szorpció technikák alkalmazása talajokon

A hatóanyagok talajra vonatkozó szorpció folyamatának vizsgálatára általában szakaszos egyensúlyi vagy oszlopos eljárásokat szoktak alkalmazni. A szakaszos egyensúlyi vagyis a Batch technika a leggyakrabban alkalmazott módszer az adszorpció egyensúlyok vizsgálatára. A Batch kísérlet során megadott tömegű adszorbent és különböző koncentrációjú és meghatározott térfogatú oldatot hoznak egyensúlyi koncentrációba folytonos keverés mellett állandó hőmérsékleten. Az egyensúlyi állapot során az adszorbens nem képes további oldott anyagot megkötni, ezt követően centrifugálással és szűréssel választják szét a két fázist. A folyadék fázisban maradt adszorptívumok mennyiségéből határozzák meg az adszorbens felületén megkötődött anyag mennyiségét. Így a kiindulási koncentrációból kiindulva megkapják az adszorbensen megkötött anyagok mennyiségét. A Batch kísérlet előnye, hogy információt kapunk a talaj alapvető adszorpció tulajdonságairól, például az adszorpció kapacitásáról. Hátránya azonban az, hogy nehezen reprezentálja a környezetben lezajló folyamatokat. Azonban a mérés során kapott eredmények az izoterma

egyenletek segítségével felhasználhatók az adszorpció jellemzéséhez. Az oszlopos módszer során az adszorbensen meghatározott sebességgel folytonosan vezetik át az adott oldatot. Az oldott anyagok így folyamatosan érintkezni tudnak az adszorbenssel. Ebben az esetben az egyensúly akkor következik be, ha az oszlopon átvezetett oldatban lévő vizsgált komponens koncentrációja megegyezik a kezdeti oldatével. A Batch eljárással szemben az oszlopos technika a terepi viszonyokat sokkal jobban képezi le (Wang et al. 2009, Patel 2021). Azonban a vegyületek szorpciós folyamatainak vizsgálatára mégis gyakran alkalmaznak Batch kísérleteket. Filep és mtsai. (2021) különböző fizikai-kémiai tulajdonsággal rendelkező gyógyszerhatóanyagok megkötődését vizsgálta szakaszos rendszerben. Az adatok azt mutatták, hogy a Freundlich- és a Langmuir-féle modellek egyaránt használhatók a gyógyszermolekulák adszorpciójának értékelésére. Azonban a kapott szorpciós értékekre mégis a Langmuir izoterma jobban illeszkedett. Az egyenletből származó Q_{max} nagy változékonyságot mutatott, az értékek 4,5-413 $\mu\text{g/g}$ között mozogtak. Az adszorpciós kapacitás a hidrofób vegyületek (ösztrogének, karbamazepin) esetében magasabb, ezzel ellentétben például a diklofenák adszorpciója alacsonyabb volt.

Chen és mtsai. (2017) két szulfonamid antibiotikum szorpcióját vizsgálta szintén Batch rendszerben szerves anyagban gazdag adszorbenseken. Kísérleteikben a pH változásával módosultak a megkötött mennyiségek, a szulfametoxazol esetében csökkent, míg a szulfapiridin esetében nem változott. Ugyanezen antibiotikumok szorpciós viselkedését vizsgálták oszlopos rendszerben Tain és mtsai. (2013). Mind a két antibiotikum magas adszorpciót mutatott homoktalajon. Az adszorpciós kapacitás különböző körülmények között a szulfametoxazol esetében 11,7-92 mg/g , a szulfapiridin tekintetében 77,8-123,4 mg/g mozog. Az oszlop magasság, a pH változtatása, szintén befolyásolta a megkötődést.

Chefetz és mtsai. (2008) gyógyszerhatóanyagok (karbamazepin, diklofenák, naproxén) mobilitását figyelték meg egy tisztított szennyvízzel öntözött területen. A vizsgálataik során oszlopos és Batch módszert egyaránt alkalmaztak. Fő céljuk felmérni, hogy a hatóanyagok szorpcióját és mobilitását a talajban. A két módszer összehasonlításakor eltérő eredményeket tapasztaltak. Az Batch eredmények azt mutatták, hogy a diklofenák és a karbamazepin nagy az adszorpciós affinitást mutat, a naproxénnal ellentétben. Az oszlop kísérletek során azonban azt tapasztalták, hogy naproxén és a diklofenák kisebb adszorpciós kölcsönhatással, ezáltal nagyobb mobilitással rendelkezik.

3. A vizsgálatok módszerei

Diplomamunkám kísérleti részében adszorpciós eljárásokat hasonlítottam össze az EE2 megkötődésén keresztül. A vizsgált talajok mintavételezésre Ceglédbercel külterületén (N 47°12'28.47247'', E 19°41'5,39844''), a Duna-Tisza közti homokhátság északi peremén került sor. A Magyar Talajosztályozási Rendszer alapján a talaj a karbonátos humuszos homoktalaj talajtípusba sorolható be. A World Reference Base for Soil Resources (WRB) (2014) talajosztályozási rendszer szerint pedig a Calcaric Arenosol (Humic) csoporttal azonosítható.

3.1. Talajmintavétel és mintaelőkészítés

A talajmintavételezést kétféle módon hajtottuk végre. A talaj paramétereinek meghatározásához, valamint a Batch és a kis oszlopos kísérletekhez feltalajból kompozit mintát vettünk. A kompozit mintát azonos tömegű és térfogatú minták homogenizálásával állítottuk elő. A laboratóriumban a mintaelőkészítés során a mintát szobahőmérsékleten légszárazra szárítottam. Ezt követően <2mm-es szitán engedtem át és a nagyobb növényi darabokat eltávolítottam. Az oszlopos kísérlethez és a vízkapacitás meghatározásához 100 cm³ térfogatú Vér-féle mintavevőcsöveket (4. ábra) használtunk a mintavétel során. A mintavételi csövek lényege az élszűkítés, mely nélkül nem lehet tökéletes és eredeti szerkezetű mintát venni. Az élszűkítés nélküli csőben a talaj megszorul és a szerkezete megrongálódik. Mintavétel során a csöveket óvatosan leütögettük a talaj kivételéhez, majd pedig a vízvesztés megakadályozása érdekében a cső két végét gumisapkával rögzítettük.



4. ábra Vér-féle mintavevőcső alkalmazása terepen (Ceglédbercel, 2022.06.15.)

3.2 Talajparaméterek meghatározása

A talaj paramétereinek ismerete elengedhetetlen a szorpciós kísérletek megértéséhez. Laboratóriumi eszközök és műszerek segítségével meghatároztam a talaj kémhatását, a szemcseösszetételét, a szerves széntartalmát és a vízkapacitási tulajdonságait. A méréseket a Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földrajztudományi Intézetében (CSFK-FTI) végeztem. Mivel a talajminták a laboratóriumi nyilvántartásban 220290-es laborkóddal szerepelnek, ezért a későbbiekben ezt a jelölést alkalmazom.

3.2.1. A talaj kémhatása

A talajoldat kémhatásának meghatározását az MSz-08-0206/2:1978 szabvány alapján laboratóriumi körülmények között végeztem. A módszer alapján 5g talajt 12,5 ml desztillált vízzel ráztam össze Falcon csövekben. 12 óra eltelte után a szuszpenzióból pH mérő elektród segítségével mértem meg a talaj kémhatását. A vizsgált talajok esetében az átlag pH érték 6,67 volt, így a vizsgált talaj a semleges kémhatású.

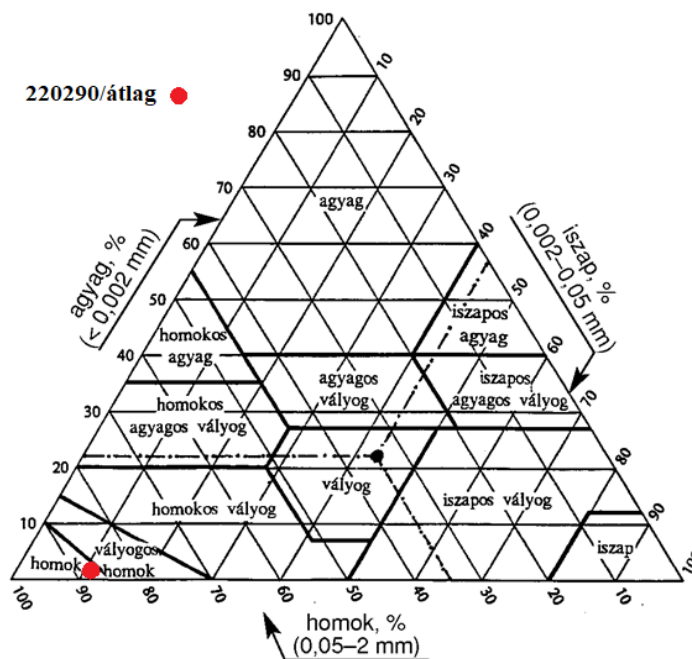
3.2.2. Szemcseösszetétel

A szemcseösszetétel meghatározása során azt vizsgáltam meg, hogy a talajban a szemcsék hány százaléka tartozik az agyag, az iszap és a homok frakciókba. A méréshez szükséges mintaelőkészítés során el kellett távolítanom a szemcséket összetartó anyagokat. Falcon csövekbe 4g talajt mértem ki, amit a karbonátmentesítéshez 7,5 ml 10%-os sósavval reagáltattam. Alapos összekeverés után a mintákat 3x mostam át 40ml desztillált vízzel, annak érdekében, hogy talajból eltávolítsam a savat. Az eltávolítás hatékonyságát pH papírral ellenőriztem. A szerves anyag eltávolításához a már kisavazott mintákra fokozatosan 5ml 30%-os H_2O_2 -t adagoltam. A H_2O_2 elreagáltatásához 24 órát követően a mintákra 15ml desztillált vizet pipettáztam a mintákra, majd 80°C-os a szárítószekrénybe helyeztem őket. A 60°C-os szárítást követően a mintákat desztillált vízzel mostam át. A mintaelőkészítés utolsó lépéseként a mintákat nátrium-pirofoszfáttal peptizáltam. A szemcseméret meghatározásához Malvern Mastersizer 3000 lézerdiffrakciós elven működő műszert alkalmaztam. Mely lényege, hogy a talajszemcséket lézerfényel világítja meg és a róluk visszaverődő fény alapján képes meghatározni a szemcsék méretét és eloszlását. A talajszemcsék méret szerinti csoportosítása azonban vitatott. A kapott eredmények (1. táblázat) kiértékeléséhez Makó és mtsai. (2019) szerinti szemcseméret határokat vettem figyelembe.

1. táblázat A vizsgált talaj szemcseösszetétele térfogat %-ban kifejezve

Frakció	Határ	220290 [%]
Agyag	<2 μ m	1,87
Iszap	2-50 μ m	9,78
Homok	50 μ m <	88,35

A mért adatok alapján létrehozható az úgynevezett talaj textúra háromszög (5. ábra). Az ábrán az átlageredményt ábrázoltam, mely szerint vizsgált talaj a homok textúrába sorolható be.



5. ábra Szemcsefrakciók térfogat %-ban kifejezve (Hendrickx et al. 2003)

3.2.3. Szerves széntartalom

A szerves anyag a talaj egyik legalapvetőbb összetevője, mely fontos szerepet játszik a talajok fizikai, kémiai és biológiai működésében. Hozzájárul a tápanyagok megtartásához és cseréjéhez, a talaj szerkezetéhez, a nedvesség megtartásához, a szennyező anyagok lebontásához vagy a CO_2 megkötéséhez. A talaj összes széntartalmát a szerves, a szervesetlen és az elemi szén adja meg. A talaj szerves szén formái a növényi és az állati maradványok bomlásából származnak. Olyan szerves vegyületeket tartalmaznak, mely molekulái szenet, oxigént, nitrogént és hidrogént tartalmaznak. A talaj szerves anyagát nehéz közvetlenül mérni, ezért főként a szerves széntartalmat mérik a laboratóriumokban. Általában 1,72-es átváltási tényezőt alkalmaznak a szerves szén szerves anyagra átváltása során. Ez azt feltételezi, hogy a szerves anyag 58%-ban tartalmaz szerves szenet. Azonban ez a szerves anyag típusától, a talaj típusától és a talaj mélységtől függően változhat.

Laboratóriumi körülmények között a szerves széntartalom meghatározásához az összes szén és a szervesetlen szén különbségét kellett vennem. A talaj összes szén tartalmát CHNS elemanalizátorral (Elementar varioMacro Cube) határoztam meg. Mérés előtt a talajmintákat tömegállandóságig szárítottam ki eppendorf csövekben, azaz 105°C -on 3 napig. Ezt követően 300mg mintát csomagoltam ónkapszulákba. A mérés során a kapszula 1150°C -on kerül

elégetésre az égetőcsőben, ezáltal vízgőz, CO₂, NO_x, SO₂ és SO₃ gázok keletkeznek. A redukciós csőben kerülnek eltávolításra a SO₂ és NO_x gázok, mivel ezek befolyásolhatják az eredményeket. A műszer hővezetési detektor (TCD) segítségével elemzi ki a keletkezett gázokat. A már kiszárított mintákból Shimadzu TOC-L és SSM-5000A műszerekkel végeztem a talaj szerves széntartalom mérését. A méréshez 100mg talajmintát mértem be kerámia csónakokba, majd 25%-os H₃PO₄ hozzáadása után kerültek a műszer égetőterébe, ahol 200°C-on égett el a minta. A szerves szén CO₂-dá alakul át, a műszer az IC tartalmat a detektorban megjelenő jelből számítja ki. A két mérés eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

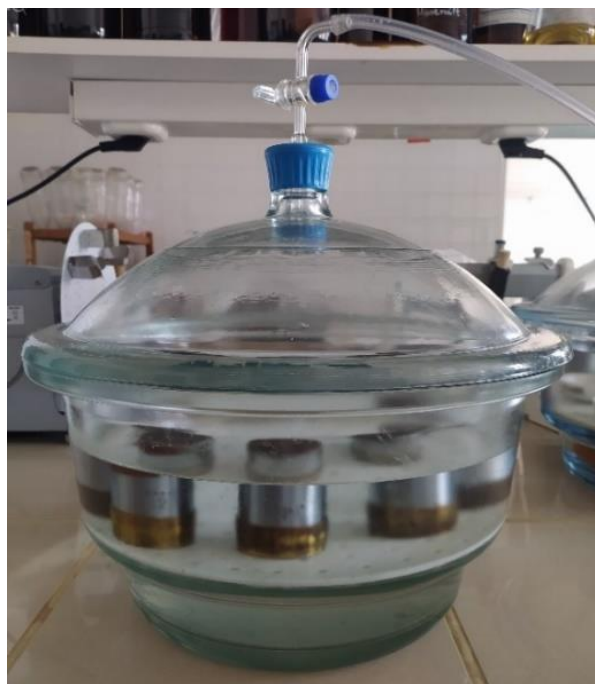
2. táblázat Szerves széntartalom tömeg %-ban kifejezve

Minta	Összes szén	Szervetlen szén	Szerves szén
220290	0,56	0,012	0,548

Az szerves széntartalom mennyiségét 1,72-vel megszorozva megkapjuk, hogy a talaj alacsony (megközelítőleg 1%) szerves anyag tartalommal rendelkezik

3.2.4. Vízgazdálkodási mérések

Az eredeti szerkezetű talajminták vizsgálatokor az alábbi módszer alapján járunk el. A Vértéle mintavevőcsövek szűkített végéről lehúztam a gumisapkát és rézdróthálós csőszítát helyeztem a helyére. Majd a másik végén lévő gumisapka eltávolítása után megmértem a csöveket a felvételi víztartalmú talajjal együtt. Ezt követően a mintákat vákuum exsikkátorba, egy lyukakkal ellátott porcelán lapra helyeztem. Az exsikkátort a mintavevőcsövek felső pereméig desztillált vízzel töltöttem fel. A víz a talajmintákból a levegőt maga előtt kiszorította, így telítődött a csövekben lévő talaj. Közel fél óra várakozás után a talaj által felszívott vízmennyiséget pótoltam. A víznívó beállta után, szivattyúval addig távolítottam el a levegőt, míg a talaj felszínén már nem jelent meg több légbuborék (6. ábra).



6. ábra Víztelítettség vizsgálata vákuum exsikkátorban (CSFK-FTI, 2022.07.26.)

2-3 óra eltelte után még egyszer vákuum alá helyeztem az exsikkátort, majd 24 órán keresztül hagytam állni. A mintavevőcsöveket kiemeltem a vízből és gyorsan egy porcelán tégelyre helyeztem. Ekkor már kezdett kifolyni a gravitációs víz a mintákból, így azzal együtt mértem meg a tömegüket. Minden mérés után, a tégelyek belsejét szárazra töröltem és csak azután kezdtem meg a következő mérést. Így kaptam meg a minták vízzel teljesen telített tömegét. A mérés elvégzése után a csöveket szűrőpapírra helyeztem, majd felső részükre lazán gumisapkákat tettem, megakadályozva a talajok felületi párolgását. A mintákat 24 órán keresztül állni hagytam, míg az összes gravitációs víz kicsepegett a talajokból. Ezt követően újra lemértem a mintákat, így kaptam meg a már gravitációs víz nélküli, természetes vízkapacitási tartalom állapotában lévő talaj tömegét, a cső és a szita súlyával együtt. A mérések elvégzése után szárítószekrénybe helyeztem a mintákat és 105°C-on 24 óra alatt teljesen kiszáritottam. A kiszáradást követően ismét lemértem a minták tömegét, a mintavevőcsövekkel és a szűrőkkel együtt. A csövekből a száraz talaj eltávolítása után a mintavevőcső és a csőszita együttes súlyának lemerését követően megkaptam a talaj tiszta súlyát. A vizsgált terület esetlegesen nagy heterogenitása miatt a mérést ötös ismétlésben végeztem. Ezen adatok (3. táblázat) ismerete elengedhetetlen a későbbi adszorpció folyamatok megértéséhez.

3. táblázat Vízgazdálkodási mérések eredményei

Csőszám	Felvételi tömeg [g]	Telített tömeg [g]	Gravitációs tömeg [g]	Száraz tömeg [g]	Tára tömege [g]	Talaj tömege [g]
64	318,79	362,94	354,42	317,27	165,97	151,30
65	328,58	370,42	362,98	326,86	170,65	156,21
74	330,95	372,93	364,31	328,22	172,91	172,91
82	326,77	366,83	358,16	324,41	165,27	165,27
89	329,26	368,60	361,76	326,48	168,65	168,65

A talajban lévő ásványi szemcsék és a különböző nagyságú aggregátumok között különböző méretű és formájú pórusok jönnek létre. Ezeket a hézagokat levegő és talajoldat tölt ki. Az összes porozitás meghatározható a talaj telített és száraz tömegének különbségével. A pórusok méret szerinti megoszlása (differenciált porozitás) nagy mértékben befolyásolja a talaj vízvezető- és tárolóképességét. A pórusok mérete szerint háromféle pórusteret különböztetünk meg. A 0,2 μ m alatti mérettartományba tartoznak a kötött nedvességet tartalmazó, adszorpciós pórusok. A fizikai erővel kötött víz hevítéssel eltávolítható, azonban a kémiaiilag kötött víz még 105°C-os szárítást követően sem távolítható el a talajból. A 0,2-10 μ m közötti pórusokat nevezik kapillárisoknak, melyek adhéziós erőkkel tartják meg a vizet. A 10-50 μ m közötti pórusok tartalmazzák a kapilláris-gravitációs vizet. Az 50 μ m-nél nagyobb átmérőjű pórusokban található a gravitációs víz, mely gyors lefele irányú mozgásra képes. A víz kevesebb időt tölt e pórusokban, mivel azok nem tartják meg a gravitációval szemben. A kisebb méretű pórusokban azonban a víz lassabban mozog, így itt több idő áll rendelkezésre az esetleges szennyezőknek adszorbeálódni a talajszemcséken. Ezért érdemes meghatározni az összes porozitáson belül külön-külön a kapilláris és a gravitációs porozitást (4. táblázat). A talaj szaturált vízvezetőképessége adja meg azt, hogy a pórusok milyen sebességgel engedik át a vizet. A talajra hulló víz először telíti a pórusokat, vagyis a talaj szaturálódik, az ezt követő vízmennyiség fog átfolyni a talajon. A szivárgási sebesség adja meg az időegység alatt átfolyó víz mennyiségét, meghatározva a víz kontakt idejét a szilárd fázissal. Például a tiszta homoktalajok esetében ez a sebesség jóval nagyobb, mint az agyagosabb talajokban (Domokos 2004).

4. táblázat Differenciál porozitás szerinti eredmények

Csőszám	Felvételi víztartalom [V/V %]	Gravitációs porozitás [V/V %]	Kapilláris+adszorpciós porozitás [V/V %]	Összes porozitás [V/V %]	Talaj térfogat tömege [g/cm³]
64	1,52	8,52	37,15	45,67	1,51
65	1,72	7,44	36,12	43,56	1,56
74	2,73	8,62	36,09	44,71	1,55
82	2,36	8,67	33,75	42,42	1,60
89	2,78	6,84	35,28	42,12	1,58

A tanulmányozott mezőgazdasági terület reprezentálhatósága érdekében 5 talajminta szivárgási sebességét vizsgáltam meg. 3 egymást követő pontban jegyeztem fel, hogy 250ml folyadék mennyi idő alatt jut át az eredeti szerkezetű talajoszlopon (5. táblázat). 1-1 minta esetében a folyadék lassabban folyt át a talajon, így ezek a minták hosszabb kontakt idővel rendelkeznek, ami az adszorpciós vizsgálatok során meghatározó lehet. Ennek ellenére a talaj alacsony (6,49) szórással rendelkezik, ami a vizsgált terület kis heterogenitására utal.

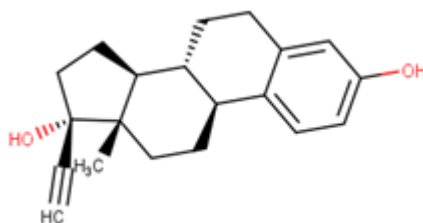
5. táblázat 250 ml folyadék átszivárgási ideje 3 egymást követő pontban

Csőszám	I. [perc]	II. [perc]	III. [perc]
64	16,52	13,17	14,75
65	15,78	14,52	13,97
74	13,6	13,6	12,50
82	28,43	29,28	29,83
89	17,17	16,58	19,73

3.3. A vizsgált gyógyszerhatóanyag

Az endokrin rendszert károsító vegyületek közé természetes és mesterséges hormonok is tartoznak. Ilyen lehet a természetes eredetű E2 és a szintetikus EE2. Az E2 a gerincesek fő ösztrogénje, amely a női produktív rendszerrel és a szexuális jellemzők fenntartásával kapcsolatos. Az EE2 (7. ábra) természetes E2-ből származó szintetikus hormon, mely számos

fogamzásgátló tabletta hatóanyaga. Használata széles körben elterjedt a humángyógyászatban, néha az állatgyógyászatban és az akvakultúrában is. Emellett az EE2 rendkívül stabil vegyület, biológiailag nehezen bontható. Hidrofób vegyület, ezért nagy adszorpciós affinitással rendelkezik, képes mind az emberi és mind az állati zsírszövetekben felhalmozódni, ezáltal a táplálékláncban feldúsulni (Barreiros et al. 2015, Menon et al. 2020). A kísérletekhez szükséges analitikai tisztaságú ($\geq 99\%$) EE2 hatóanyagot a Sigma-Aldrich-től rendeltük.



7. ábra A EE2 szerkezeti képlete (szerkesztve: MarvinSketch)

3.4. Adszorpciós kísérletek

Kutatómunkám során az EE2 gyógyszerhatóanyag megkötődését vizsgáltam szakaszos egyensúlyi és oszlopos rendszerekben.

A Batch kísérlethez a törzsoldatot metanollal, míg a hígításokat ultra tiszta vízzel készítettem el a következő koncentrációkban: 10, 50, 75, 100, 250, 500 $\mu\text{g/l}$. A méréseknél koncentrációként háromszoros ismétlést alkalmaztam. A mikrobiális folyamatok csökkentése érdekében a mintákhoz nátrium-azidot adtam. A talajmintákat 15 ml-es Falcon csövekbe mértem be 1:10 talaj:oldat arány mellett, hogy elégedő mennyiségű felülúszót kapjak a szűréshez. Korábbi tapasztalatok alapján az adszorpció 24 órán belül eléri az egyensúlyi állapotot, így a talajoldatokat ennyi ideig rázattam egy mechanikus rázógépen. A méréseket sötétben 5 ± 1 °C-os inkubátorban végeztem, a mikrobiológiai lebomlás csökkentése érdekében. Az adszorpciót követően a Falcon-csöveket 15 percig centrifugáltam 5200 fordulat/perc sebességgel (MPW-352RH), majd 0,45 mm-es üvegszűrőn szűrtem át a talajoldatot (Chromafil® GF/PET-45/25). Az adszorpciót követően 3 napig deszorpciós vizsgálatokat végeztem, mely során a talajokra a 12 ml 0,01M CaCl_2 oldatot mértem. Ezt követően 24 órán keresztül újra rázattam a talajmintákat, majd leszűrtem a felülúszót. Ezt a

folyamatot összesen háromszor ismételt meg, így a deszorpciós vizsgálatok összesen 72 óráig tartottak.

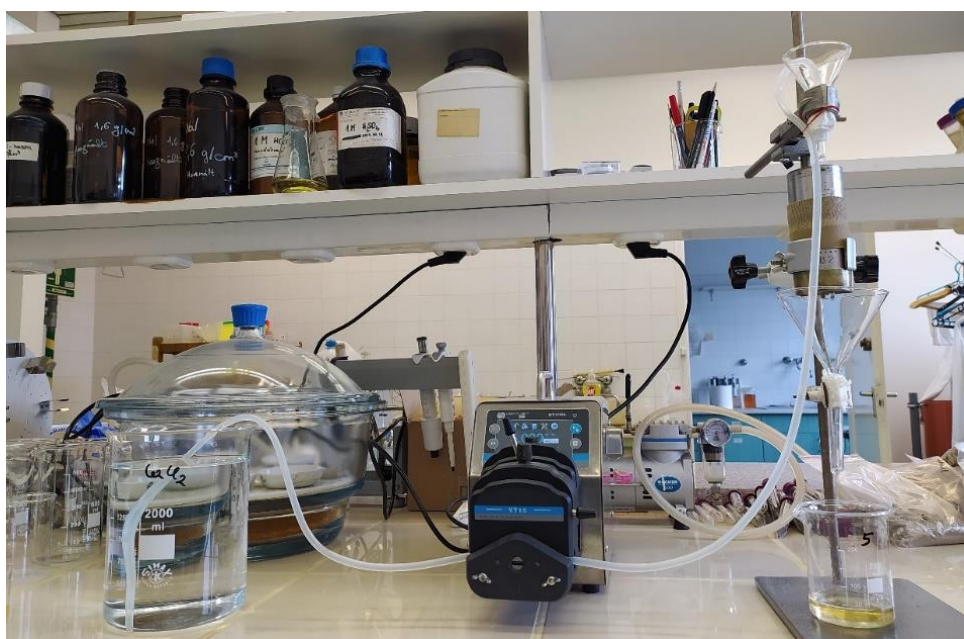
Az oszlopos kísérlet elvégzéséhez kétféle technikát alkalmaztam. A kis méretű oszlopos kísérletet állandó hőmérsékleten (20°C), inkubátorban végeztem el (8. ábra). Az oszlopként átalakított fecskendőkbe 2g talajmintát mértem ki. Ebben a kísérletben ugyanazokat az előkészített talajmintákat alkalmaztam, mint a Batch kísérletekben (<2mm-es szitán átszitált). A talajmintákat üveggyapottal fixáltam, ami az előzetes vizsgálatok alapján nem köti meg a vizsgált hatóanyagot. Az EE2 törzsoldatból a hígításokat a következő koncentrációkban készítettem el: 0,5, 1, 5, 10, 30, 50, 70, 100 µg/l. Az előzetes próbamérések alapján megállapítottuk, hogy az adszorpciós egyensúlyi állapot eléréséhez 2 liter 100 µg/l koncentrációjú EE2 oldatra van szükség. Az oldatot folytonos sebességgel engedtem át az oszlopokon, perisztaltikus pumpa (Lead Fluid BT100L) segítségével. Az elfolyó oldatokat eleinte 10 ml-ként, majd 25ml-ként mintáztam főzőpoharakba, amit az UHPLC-s mérések érdekében 0,45 mm-es üvegszűrőn szűrtem át. A megkötött vegyületek leoldásához 2 liter 0,01M CaCl₂ oldatot engedtem át az oszlopokon. A deszorpciós mintákat 50 ml-ként vettem, majd szűrtem le.



8. ábra Kis méretű oszlopos kísérlet inkubátorban végezve (CSFK-FTI, 2023.02.15.)

A második áramlásos kísérlet során, a Vér-féle mintavevőcsövek segítségével eredeti, bolygatatlan szerkezetű talajmintán végeztem el az EE2 szorpciós folyamatait. Mind az adszorpciós, mind a deszorpciós kísérletek során az oldatok gravitációs elven folytak át a mintavevőcsöveken.

A hígítási sorban az alábbi koncentrációk szerepeltek: 10, 50, 75, 100, 250, 500 $\mu\text{g/l}$. A kiindulási koncentrációnak a 100 $\mu\text{g/l}$ -t választottuk, amiből 100ml-t pipettáztam az oszlopra és 20 ml-ként vettem mintát az átcssepegtetett oldatokból. A talajoldatokat pH mérést követően, 0,45 mm-es üvegszűrőn szűrtem át. Az előzetes próbamérések során megállapítottam, hogy a deszorpcióhoz 6 liter 0,01M CaCl_2 oldat szükséges. Az oldatot perisztaltikus pumpa segítségével cssepegtettem a mintára (9. ábra). Ügyeltem arra, hogy a minta állandó vízborítás alatt legyen, ezzel segítve az oldat átfolyását. Az oszlopon átfolyó CaCl_2 -os oldatból 250 ml-ként vettem mintákat és a pH mérést követően szűrtem le.



9. ábra A deszorpció folyamata (CSFK-FTI, 2022.10.04.)

3.5. UHPLC paraméterek

A szorpciós kísérletekből származó minták gyógyszerhatóanyag koncentrációjának vizsgálatára Ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfiás műszert (Ultra-High-Performance Liquid Chromatography-UHPLC) alkalmaztam.

A gyógyszerhatóanyagok koncentrációját fluoreszcens (FLD) detektorral kapcsolt Ultranagy-hatékonyságú folyadékkromatográfiás műszerrel (UHPLC) mértem (Shimadzu Nexera X2). Az elválasztáshoz SunShell C18; 2,6 µm-os oszlopot használtam. A műszerre vonatkozó paramétereket, a kimutatási határt (Limit Of Detection- LOD) és a meghatározási határt (Limit Of Quantitation-LOQ) a 6. táblázat tartalmazza.

6. táblázat UHPLC mérési paraméterek

Áramlási sebesség (ml/perc)	Víz/ Acetonitril (%)	Oszlop hőmérséklet (°C)	Kapacitási tényező (k')	Fluoreszcens λ (nm)	LOD (ng/l)	LOQ (ng/)
0,78	35/65	40	2,9	Ex:280 Em:310	2,27	6,89

3.6. Izoterma modellek, szorpciós számítások

Az adszorbeált gyógyszerhatóanyagok mennyisége (1) az alábbi összefüggéssel írható le (OECD 106, 2000):

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (1)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [µg/g]

C_0 : kiindulási koncentráció [µg/dm³]

C_e : egyensúlyi koncentráció [µg/dm³]

V : oldat térfogat [dm³]

m : talaj tömege [g]

Megoszlási hányados (K_D) (2) az alábbi egyenlettel írható le (OECD 106, 2000):

$$K_D = \frac{q_e}{C_e} \quad (2)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [µg/g]

C_e : egyensúlyi koncentráció [µg/dm³]

Batch kísérlet során alkalmazott izotermák:

Langmuir-izoterma (3) az alábbi összefüggéssel írható le (Piccin et al. 2017):

$$q_e = Q_{max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]
 C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]
 Q_{max} : a talaj maximális adszorpciós kapacitása [$\mu\text{g/g}$]
 K_L : Langmuir-konstans [$\text{dm}^3 / \mu\text{g}$]

Freundlich-izoterma (4) az alábbi összefüggéssel adható meg (Piccin et al. 2017):

$$q_e = K_F C_e^n. \quad (4)$$

ahol q_e : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]
 C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]
 K_F : Freundlich-adszorpciós együttható [$(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)]^{1/n}$]
 n : nemlinearitási tényező

Az átfolyós kísérletek során alkalmazott modellek:

A Thomas modell (5) az alábbi összefüggéssel adható meg (Ahmed & Hameed 2018):

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp(k_{TH} q_{TH} \frac{M}{Q} - k_{TH} C_0 t)} \quad (5)$$

ahol C_t : az oldat koncentrációja egy adott időpontban [$\mu\text{g/dm}^3$]
 C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g/dm}^3$]
 k_{TH} : Thomas-állandó [$\text{cm}^3/\text{mg} \cdot \text{perc}$]
 q_{TH} : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g/g}$]
 M : talaj tömege [g]
 Q : áramlási sebesség [ml/perc]
 t : idő [perc]

A Yan modell (6) az alábbi összefüggéssel adható meg (Oliveira et al. 2020):

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{C_0 Q_t}{q_y W}\right)^{\alpha_y}} \quad (6)$$

ahol C_t : az oldat koncentrációja egy adott időpontban [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

Q : áramlási sebesség [ml/perc]

t : idő [perc]

q_y : az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g}/\text{g}$]

W : az adszorbens súlya [g]

α_y : Yan adszorpciók együttható

A Clark modell (7) az alábbi összefüggéssel adható meg (Oliveira et al. 2020):

$$\frac{C_t}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + Ae^{-rt}}\right)^{\frac{1}{n-1}} \quad (7)$$

ahol C_t : az oldat koncentrációja egy adott időpontban [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

A : adszorpciók állandó

r : sebességi állandó [1/perc]

t : idő [perc]

n : nem-linearitási tényező

A deszorbeált gyógyszerhatóanyagok mennyisége (8) az alábbi összefüggéssel írható le (OECD 106, 2000):

$$q_{des} = q_{ads} - \left(C_e \frac{V}{m}\right) \quad (8)$$

ahol q_{des} : a deszorpciót követően továbbra is adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g}/\text{g}$]

$q_{ads} = q_e$: az adszorbeált hatóanyag mennyisége [$\mu\text{g}/\text{g}$]

C_e : egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]

V : oldat térfogat [dm^3]

m : talaj tömege [g]

Az izoterma paramétereket nemlineáris-illesztéssel és a legkisebb négyzetek módszerével becsültem meg az Origin Pro 2018 program használatával.

4. Eredmények és értékelésük

4.1. A szakaszos egyensúlyi eljárás eredményei

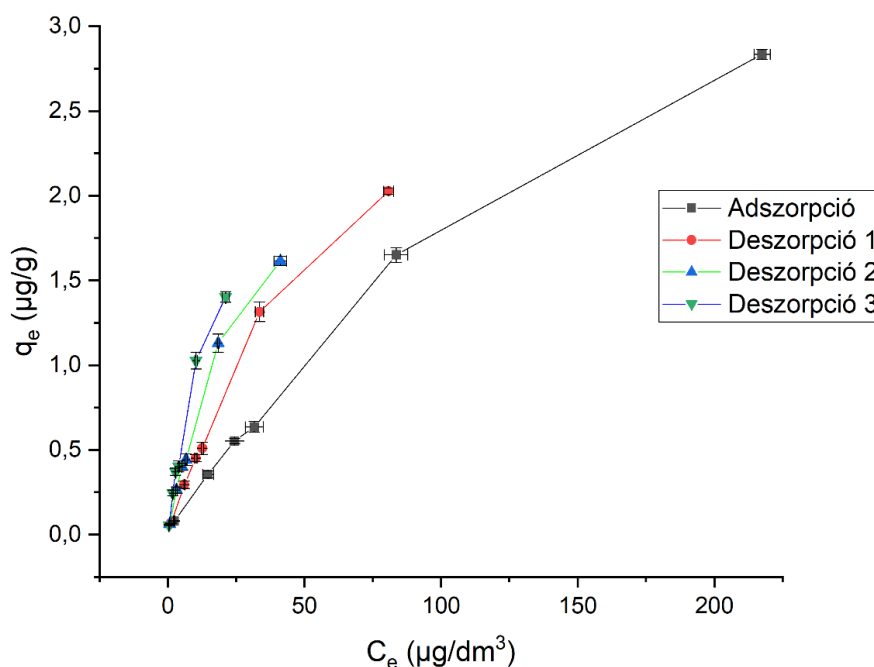
A szakaszos egyensúlyi módszer során kapott adszorpciós eredményeket a megoszlási hányados értékkel (K_D [dm³/g]) lehet a legegyszerűbben jellemezni. A K_D alapvetően lineáris kapcsolatot feltételez az oldat koncentrációja és a megkötött hatóanyag mennyisége között. Minél nagyobb az értéke, annál nagyobb mértékben kötődött meg a vizsgált talajon. Ezt a paramétert a 10, 100 és 500 µg/dm³ egyensúlyi értékeknél számoltam ki (7. táblázat). A nagyobb koncentrációk esetében lényeges csökkenés figyelhető meg a K_D értékekben, tehát a koncentráció növekedésével arányaiban kevesebb EE2 kötődik meg a talajszemcséken. A megfigyelt tendenciát tükrözi az adszorpciós izoterma telítése jellege (10. ábra). A nagyobb egyensúlyi koncentrációknál csökkent a görbe meredeksége, vagyis csökkent a szabad adszorpciós helyek száma.

Az adszorbeált mennyiség százalékos eredménye (A%) azt határozza meg, hogy a vizsgált talaj az adott hatóanyag hány százalékát kötötte meg. A K_D értékeknek megfelelően, a kiindulási koncentráció növekedésével csökkenő A%-os értékek figyelhetők meg (7. táblázat). A nagyobb koncentrációk esetében a felület fokozatosan telítődik, ezért egyre kevesebb adszorptívum tud rajta megkötődni (McCallum et al. 2008). A deszorbeált mennyiség százalékos eredménye (D%) azt mutatja meg, hogy mennyi adszorbeált molekula szabadult fel a talaj felületéről. A D1%, D2% és D3% a deszorpció mennyiségét jelzik napokra lebontva. Az első naptól a harmadik napig csökkenő értékek figyelhetők meg, vagyis fokozatosan egyre kevesebb EE2 szabadult fel a talajszemcsék felületéről. A kiindulási koncentrációk növekedésével nőtt a deszorpció százalékos értéke. A koncentráció növekedésével gyengülhet a talaj és a hatóanyag között lévő kölcsönhatás erőssége, ami kedvezhet a deszorpciós folyamatoknak (McCallum et al. 2008). Az EE2 nagy része irreverzibilisen kötődött meg a talaj felületén, erre a kis D%-os értékek utalnak. A 10 µg/dm³ koncentráció esetében a hatóanyag 28,78%-a, míg 500 µg/dm³ koncentrációnál pedig 50,49%-a szabadult fel, tehát a hatóanyag deszorpciója gátolt.

7. táblázat A megoszlási hányados értéke, illetve az adszorpció és a deszorpció eredményei %-ban kifejezve a különböző koncentrációk esetében

Egyensúlyi koncentráció	10 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	100 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$	500 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$
$K_D (10^{-2})$	$3,43 \pm 0,35$	$2,03 \pm 0,3$	$1,30 \pm 0,03$
A%	$64,45 \pm 1,49$	$55,66 \pm 2,87$	$47,15 \pm 0,49$
D1%	$14,37 \pm 1,28$	$19,97 \pm 1,64$	$28,5 \pm 0,42$
D2%	$8,71 \pm 0,1$	$10,53 \pm 0,36$	$14,53 \pm 0,72$
D3%	$5,7 \pm 0,16$	$6,24 \pm 0,21$	$7,47 \pm 0,52$
Összes D%	28,78	36,75	50,49

Az EE2 adszorpció eredményeit a megkötődött hatóanyag mennyiségének (q_e [$\mu\text{g}/\text{g}$]) és a vizes fázis egyensúlyi koncentrációjának (c_e [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]) függvényében (10. ábra) ábrázoltam. Deszorpció esetében a még megkötődött hatóanyag mennyisége látható. Az egyensúlyi koncentráció növekedésével a megkötődött hatóanyag mennyisége egyaránt növekszik. A deszorpció során pedig egyre kevesebb adszorbeált hatóanyag oldódott le a talaj felületéről, ami az EE2 és a talaj közötti erős kölcsönhatást jelzi.



10. ábra Az EE2 adszorpciója és deszorpciója a vizsgált talajmintán. A c_e = egyensúlyi koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$]; q_e = megkötődött hatóanyag az adszorbens tömegére kifejezve [$\mu\text{g}/\text{g}$].

A Batch módszer adszorpciós pontjaira Langmuir- és Freundlich-izotermákat illesztettem (8. táblázat). A Langmuir-izotermát általában homogén felületek esetében alkalmazzák, azonban a talajkémiai általánosan használják a felület telítettségének jellemzésére (Foo & Hameed 2010). Az egyenletből származó Q_{max} paraméter a maximális adszorpciós kapacitás. Azt határozza meg, hogy egy gramm talaj maximálisan mennyi EE2-t képes adszorbeálni. Tehát a talaj grammonként 5,77 μg hatóanyagot tud maximálisan megkötni. A Langmuir-konstans (K_L) az adszorpciós folyamat erősségéről ad információt. Nagyobb konstans érték esetében erősebb a megkötődés a talaj felülete és a gyógyszerhatóanyag között. Az adszorpciót $0,44 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$ K_L érték jellemzi. A Freundlich adszorpciós együttható (K_F) az aktív kötőhelyek relatív adszorpciós kapacitását adja meg, elsősorban heterogén felületekre (például a talaj). Az adszorpciót $0,6 (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)^n$ K_F érték jellemzi. Szabó és mtsai. (2020) az EE2 adszorpcióját vizsgálták szintén homoktalajon, ahol 45,9 $\mu\text{g/g}$ Q_{max} értéket kaptak. Kísérletük során az adszorpció $0,65 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$ K_L és $0,31 (\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)^n$ K_F együtthatókkal jellemezhető. Megközelítőleg hasonló konstans értékeket becsülnek az izotermák, azonban a Q_{max} értékre közel nyolcszor akkora értéket kaptak. Ennek oka lehet, hogy kisebb szemcseméreteloszlású mintákat vizsgáltak ($<250\mu\text{m}$), ami növelheti a talaj adszorpciós kapacitását. Filep és mtsai. (2021) három különböző szerves anyag tartalmú talajt vizsgáltak. A nagyobb szerves anyag tartalmú talajoknál növekvő Q_{max} , K_L és K_F értékeket kaptak az EE2 adszorpciójában. A legnagyobb szerves anyag tartalmú talaj esetében (láptalaj) a számolt Q_{max} 78,3 $\mu\text{g/g}$ volt. A kölcsönhatás erősségét jellemző K_L ($2,52 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$) együttható is jóval nagyobb volt, mint az általam kapott érték ($0,44 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$). A szerves anyagban gazdag talajok esetében tehát erősebb kölcsönhatás alakulhat ki a talaj és a gyógyszerhatóanyag között. A K_F ($1,09 ((\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)^n)$) együttható értéke is követi az előbb leírt tendenciát. Szerves anyag tartalom növekedésével nőtt a relatív adszorpciós kapacitása a vizsgált talajmintáknak. Ezzel szemben a karbamazepin esetében jóval kisebb volt az adszorpciós kapacitás érték. A kölcsönhatás erősségét jellemző K_L ($0,29 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$) együttható kisebb volt, mint az általam kapott érték ($K_L=0,44 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^3/\mu\text{g}$). Tehát az EE2-höz viszonyítva a kölcsönhatás erőssége kisebb volt, a nagyobb szerves anyagú talaj ellenére. Wei és mtsai. (2019) az EE2 hatóanyag adszorpciós folyamatait agyagos talajon vizsgálták meg. A kisebb Q_{max} érték (21,75 $\mu\text{g/g}$) mellett azonban viszonylag nagyobb volt a relatív adszorpciós kapacitás és az adszorpciós affinitás (K_F 18,26 $(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g/dm}^3)^n$ és K_L 2,48 $(\text{dm}^3/\mu\text{g})$), mint az általam kapott értékek esetében.

Továbbá vizsgálataimban a Batch módszer során megállapított n paraméter az izoterma exponenciális szakaszának meredekségét jelöli. Értéke lehet kisebb, mint 1, egyenlő 1-gyel, vagy nagyobb, mint 1. Ha az n értéke, kisebb, mint 1, akkor lesz az adszorpció telítődési görbe jellegű, ha egyenlő 1-gyel, akkor az adszorpció folyamat lineáris. Ha ez az érték nagyobb, mint 1, abban az esetben az adszorpció affinitás csökken a koncentráció növekedésével. A 0,71 n érték szerint az adszorpció nemlineáris. Mindkét adszorpció egyenlet esetében az R^2 korrelációs együttható az izotermák illeszkedését mutatja a kísérleti adatokhoz. A 0,99 és 0,98 R^2 értékek alapján a Langmuir- és a Freundlich-egyenletek jól illeszkednek a kísérleti adatokra. A saját eredményeimet más kutatásokkal összevetve, közel hasonló értékek tapasztalhatók homoktalajon az EE2 megkötődésén belül. Azonban az adszorpció a talaj tulajdonságaitól függően változhat, például szerves anyagban gazdag vagy agyagosabb talajokkal esetében az EE2 erősebb kölcsönhatásokat alakíthat ki.

8. táblázat A Langmuir- és Freundlich-izoterma eredményei

Izoterma	Paraméter	Érték
Langmuir	$Q_{\max}$ ($\mu\text{g/g}$)	$5,770 \pm 0,086$
	K_L (10^{-2}) ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)	$0,440 \pm 0,006$
	R^2	$0,990 \pm 0,006$
Freundlich	K_F (10^{-1}) ($(\mu\text{g/g})/(\mu\text{g}/\text{dm}^3)^n$)	$0,600 \pm 0,001$
	n_{ads}	$0,710 \pm 0,004$
	R^2	$0,980 \pm 0,008$

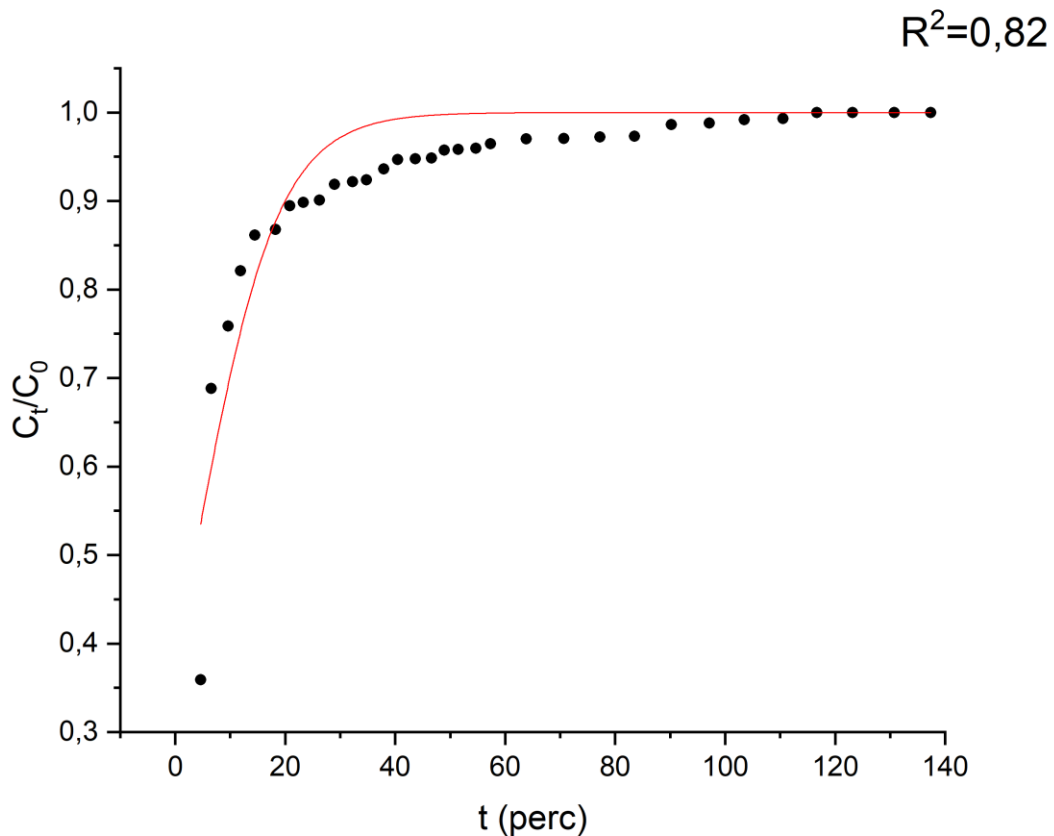
4.2. Dinamikus áramlásos módszer eredményei

Az oszlopos módszer során két párhuzamos mérést terveztem elvégezni, azonban a kísérletben alkalmazott Y alakú ág miatt az oszlopon átvezetett oldatok átfolyási sebessége ($Q_1=3,57$ ml/perc, $Q_2=3,53$ ml/perc) nem egyezett meg.

Ezért a két mérés nem tekinthető párhuzamos mérésnek. Az I. és II. oszlopon végzett kísérlet adszorpciós pontjaira a Thomas, a Yan és a Clark modelleket illesztettem (9. táblázat). A Thomas modell segítségével nem csak az áttörési görbét (11. ábra) tudjuk jellemezni, hanem a talaj adszorpciós kapacitását is (Ahmed & Hameed 2018).

9. táblázat A Thomas, Yan és a Clark modellek eredményei

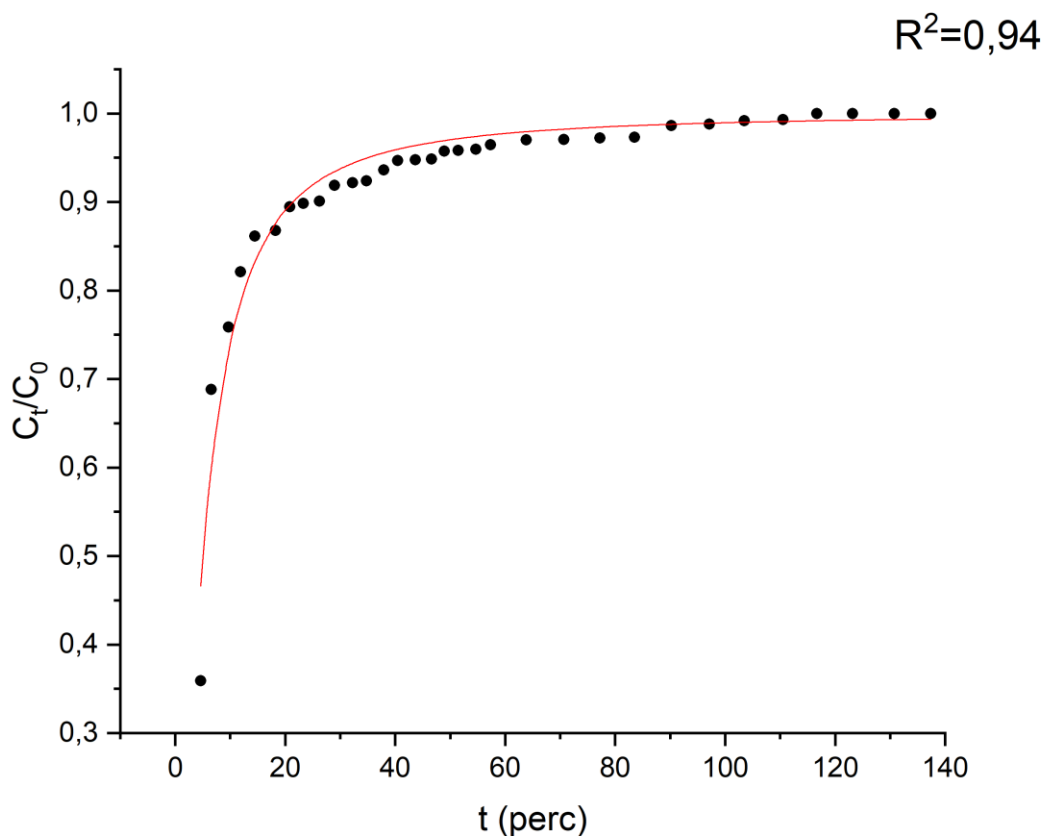
Modell	Paraméter	I. oszlop	II. oszlop
Thomas	$k_{TH} ((dm^3/\mu g)/perc)$	$1,40 \pm 0,21$	$1,02 \pm 0,13$
	$q_{TH} (\mu g/g)$	$0,60 \pm 0,09$	$0,40 \pm 0,08$
	R^2	0,82	0,81
Yan	α_y	$1,52 \pm 0,09$	$1,07 \pm 0,03$
	$q_y (10^{-3}) (\mu g/g)$	$0,86 \pm 0,05$	$0,53 \pm 0,02$
	R^2	0,94	0,98
Clark	A	$1,61 \pm 0,36$	$0,96 \pm 0,16$
	r (1/perc)	$0,13 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,01$
	R^2	0,82	0,79



11. ábra A Thomas modell áttörési görbéje. A C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$], a C_t : koncentráció egy adott időpontban [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] és a t = idő [perc] függvényében.

Az áttörési görbe mutatja meg a talaj és a hatóanyag közötti kölcsönhatásokat koncentráció és idő függvényében. Az ábrán a kezdeti szakaszban az adszorpciós mennyiség folyamatosan növekszik, majd az áttörési pontot követően a talaj eléri a telítettségi szintjét. Ezután a görbe ellaposodik és már nem tud több hatóanyag megkötődni a talaj felületén ($\frac{C_t}{C_0} \rightarrow 1$). Mindkét görbe nem-szimmetrikus, szigmoidális alakot mutatott. Az áttörési görbe alakját azonban befolyásolhatja az oszlopban lévő talajminta hossza és az áramlási sebesség. Az oszlop magassága meghatározza a talaj és a hatóanyag közötti kölcsönhatási időt. Magasabb oszlop esetén hosszabb időt vehet igénybe az adszorpciós folyamat, hiszen a hatóanyagnak több időre van szüksége a megkötődéshez. Továbbá az oszlop növelésével a talaj szabad adszorpciós helyinek a száma is növekszik. Az áramlási sebesség növelésével a hatóanyag kevesebb időt tölt az oszlopon, így kevesebb idő áll rendelkezésére kölcsönhatások kialakítására. Ezáltal a talaj telítődési szintje és az áttörési idő csökkenhet (Cruz et al. 2019).

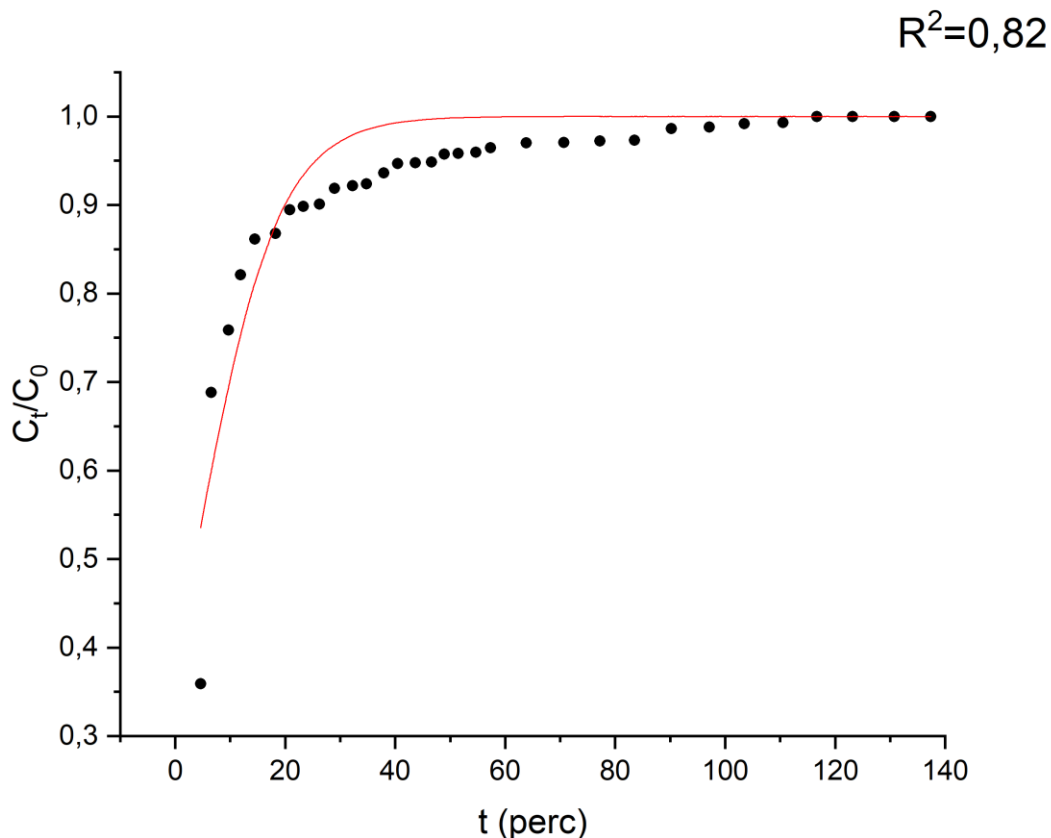
A Thomas modellből származó k_{TH} kinetikai konstans a folyamat sebességét határozza meg adott mennyiségre vonatkoztatva. Az oszlopok esetében 1,02 és 1,4 ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)/perc állandók a jellemzők. A q_{TH} a hatóanyag maximális adszorpciós kapacitását adja meg a talajon. Tehát az első oszlop esetében 1 gramm talaj 0,6 μg , míg a második oszlop 0,4 μg EE2 hatóanyagot képes legfeljebb megkötni. Franco és mtsai. (2018) a diklofenák megkötődése során Thomas modellel határozták meg az aktív szén adszorbens maximális adszorpció kapacitását és a folyamat sebességét a diklofenákra nézve. A modell becslése szerint az adszorbens grammonként 4,701 gramm hatóanyagot képes megkötni és a folyamat 2,348 ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)/perc sebességgel jellemezhető. Az áramlási sebesség növelésével (3 ml/perc-ről 5 ml/perc-re) a q_{TH} értéke 5,1 mg/g-ra nőtt, illetve a k_{TH} paraméter értéke (3,133 ($\text{dm}^3/\mu\text{g}$)/perc) is növekedést mutat. A diklofenák megkötődését nagyobb k_{TH} és q_{TH} érték jellemzi, mint vizsgálataim során az EE2 adszorpcióját. A Yan modell a Thomas modell egy továbbfejlesztett változata, mely lehetővé teszi a modell jobb illeszkedését az adszorpciós eredményekre. A Yan modell teoretikus áttörési görbéje (12. ábra) jobban illeszkedik az adszorpciós pontokra, mint a Thomas modell görbéje. A kezdeti szakaszban gyorsabban közeledett a kimerülési ponthoz, majd a folyamat lelassult a telítődés közeledtével. A modell több paramétert vesz figyelembe, így a Thomas modell alkalmazása során különösen az alacsonyabb és magasabb időperiódusoknál fellépő hibák jelentősen minimalizálhatók (Oliveira et al. 2020). Az egyik ilyen paraméter az α_y konstans, ami az adszorpciós folyamat sebességét jellemzi. A nagyobb α_y érték azt jelzi, hogy az adszorpció lefutási sebessége gyorsabb, kisebb α_y érték esetében azonban a sebesség lassabb. Az adszorpciót 1,07-es és 1,52-es α_y konstans jellemzi. A Thomas modell k_{TH} paraméterében hasonló értékeket (1,02 és 1,4) kaptam. A q_y az adszorpciós kapacitás mértéket adja meg, ami azt jelenti, hogy talaj grammonként maximálisan az első oszlop esetében 0,86 μg , míg a második oszlopon 0,53 μg EE2-t képes megkötni. A Thomas modell alkalmazása során kapott q_{TH} értékek (0,6 és 0,4) hasonlóak a Yan modell esetében kapott eredményekhez. Franco és mtsai. (2018) a diklofenák megkötődése során Yan modellel is meghatározta az aktív szén adszorpciós kapacitását és az adszorpció sebességét. A Yan modell becslése szerint 1 gramm adszorbens 4,722mg hatóanyagot képes megkötni és folyamat sebessége 4,079-es α_y paraméterrel jellemezhető. Az áramlási sebesség megnövelésével nőtt az adszorbens maximális adszorpciós kapacitása (5,006 mg/g), azonban a α_y értéke 4,059-re csökkent. Összességében elmondható, hogy a diklofenák erősebb megkötődéssel jellemezhető, mint kísérletemben az EE2, azonban az adszorpciót befolyásolta az adszorbens fajlagos felülete és az áramlási sebesség.



12. ábra A Yan modell áttörési görbéje. A C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$], a C_t : koncentráció egy adott időpontban [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] és a t = idő [perc] függvényében.

A Clark modell eltér az előző két modelltől, mivel az egyensúlyi szakaszos módszerek esetében használatos Freundlich-izotermán alapul (Oliveira et al. 2020). A modellből származtatott A és r paraméterek az adszorpciós reakció sebességét írják le. Alacsony értékek esetén az adszorpció lefutása lassabb és kevésbé hatékony. Ezzel szemben a magas értékek gyorsabb és hatékonyabb adszorpciót jeleznek, így rövid idő alatt jelentős mennyiségű hatóanyag képes adszorbeálódni az adszorbens felületén (Kumari et al. 2021). Az A paraméter értékei (0,96 és 1,61) az előző két modellhez hasonló mértékűek. Az r adszorpciós reakció sebességi állandó az első oszlop során 0,13 l/perc, míg a második oszlop esetében 0,09 l/perc.

A Clark-féle elméleti áttörési görbe (13. ábra) kezdeti szakasza az előző áttörési görbékhez hasonlóan gyorsabban közeledett a kimerülési ponthoz, majd egy idő után a folyamat lelassult a talaj szabad adszorpciós helyeinek telítődésével.



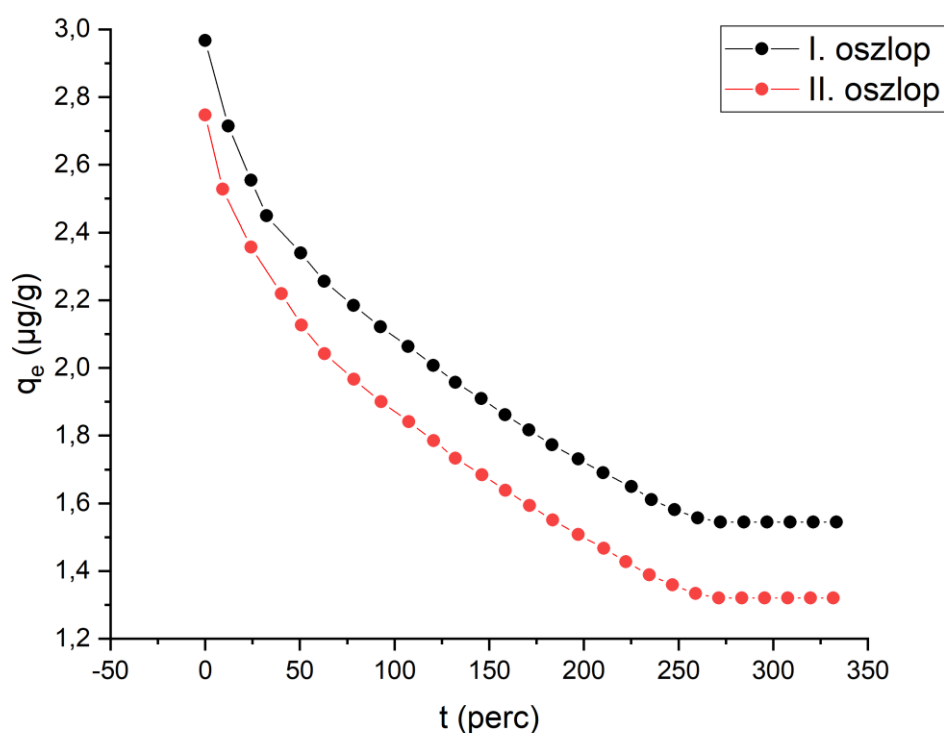
13. ábra A Clark modell áttörési görbéje. A C_0 : kiindulási koncentráció [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$], a C_t : koncentráció egy adott időpontban [$\mu\text{g}/\text{dm}^3$] és a t = idő [perc] függvényében.

A fix-ágyas oszlop kísérletek során alkalmazott három modell teoretikus áttörési görbéje jól illeszkedik a kísérletben szereplő adszorpciós pontokra az R^2 értékek alapján. Azonban a Thomas modell tovább fejlesztett változata, a Yan modell illeszkedik legjobban kísérleti adatokra ($R^2=0,94$). Közel hasonló eredményeket kaptam az adszorpciós kapacitás és az adszorpciós folyamat sebességében.

Az oszlopos kísérletek során az EE2 8,4 és 7,1%-a adszorbeálódott (10. táblázat). Deszorpció során a megkötött hatóanyag 47,93 és 51,94%-a szabadult fel a talaj felületéről. Az egyensúly beálltát követően, a megkötött EE2 közel 50%-a irreverzibilisen kötődött meg a talajmintán (14. ábra).

10. táblázat Az adszorpció és a deszorpció eredményei %-ban kifejezve

Oszlop	A%	D%	Talaj felületén maradt megkötött hatóanyag (%)
I.	8,40	47,93	52,07
II.	7,10	51,94	48,06



14. ábra Deszorpció során a megkötött hatóanyag mennyiségének csökkenése. A q_e = megkötődött hatóanyag az adszorbens tömegére kifejezve [$\mu\text{g/g}$], t =az idő függvényében [perc].

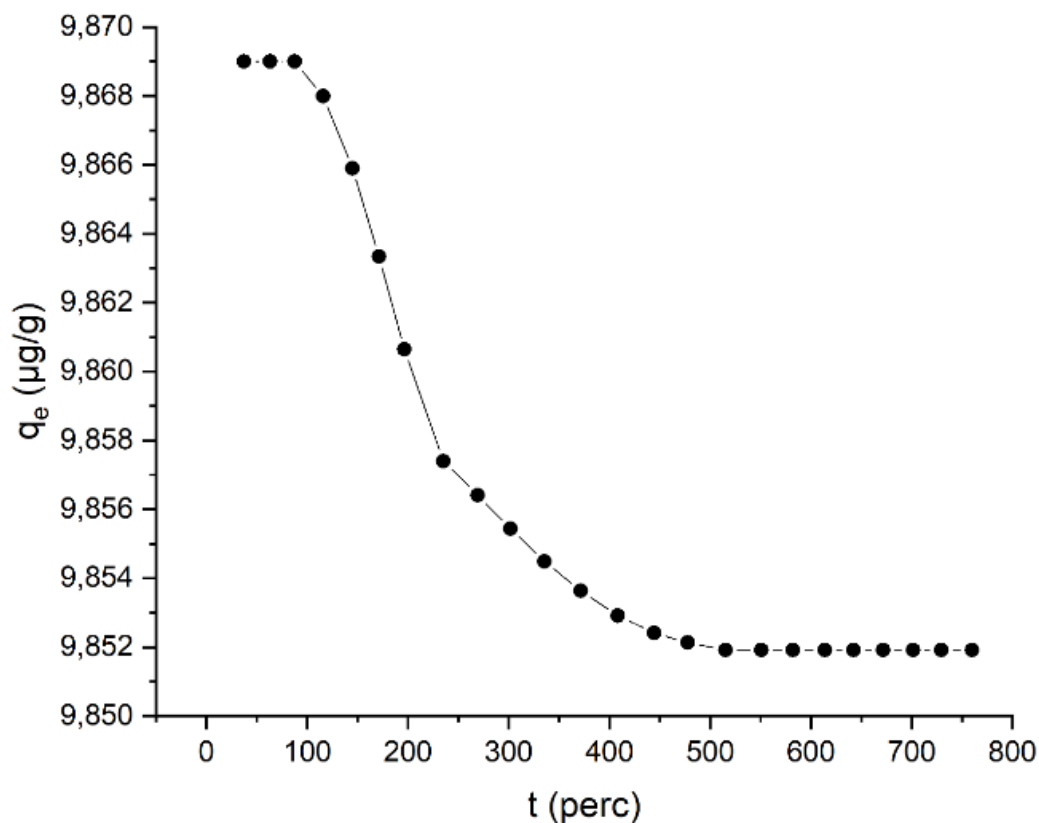
4.3. Eredeti szerkezetű talajon végzett kísérletek eredményei

A Vér-féle mintavevőcsövekkel végzett kísérletek során eredeti, bolygatatlan szerkezetű talajon vizsgáltam az EE2 megkötődését. Mivel a minta nem esett át laboratóriumi előkészítésen, így a környezetben is előforduló folyamatokat sokkal jobban reprezentálja, mint az előző két módszer. Az egyensúlyi és az oszlopos módszerek izoterma eredményei már előre jelezték, hogy talaj szabad adszorpciós helyek telítése jelentős mennyiségű EE2 hatóanyagot igényelne.

Ezért a kísérlet során egy öntözést modelleztem és a deszorpciót vizsgáltam az egyensúly beálltaig, addig míg a talajról nem szabadult fel több hatóanyag. Az eredeti szerkezetű talajon átfolyt hatóanyag mennyisége 100%-ban (11. táblázat) megkötődött a talaj szemcséin. A deszorpció során egy idő után már nem tudott több megkötött EE2 felszabadulni a talaj felületéről. A hatóanyag igen alacsony része, átlagosan 0,3%-a szabadult fel, tehát a deszorpció után a talaj szemcséken maradt a hatóanyag 99,7%-a. A talajról deszorbeálódott hatóanyag mennyiségét az idő függvényében a 15. ábrán ábrázoltam.

11. táblázat Az adszorpció és a deszorpció eredményei %-ban kifejezve

Oszlop	A%	D%	Talaj felületén maradt megkötött hatóanyag (%)
I.	100	0,17	99,83
II.	100	0,28	99,72
III.	100	0,44	99,56



15. ábra Deszorpció során a megkötött hatóanyag mennyiségének csökkenése. A q_e = megkötődött hatóanyag az adszorbens tömegére kifejezve [$\mu\text{g/g}$], t =az idő függvényében [perc].

4.4 A különböző szorpciós módszerek eredményeinek összehasonlítása

Az EE2 adszorpciós folyamatainak vizsgálatára két különböző technikát alkalmaztam, majd az eredményeket egy bolygatatlan, eredeti szerkezetű talajon végzett kísérlet eredményeivel hasonlítottam össze. A talaj eredeti textúrája mellett jobban modellezi a környezetben előforduló szorpciós folyamatokat. Az egyensúlyi szakaszos eljárás során azt tapasztaltam, hogy a koncentráció növekedésével csökken a megkötött hatóanyag mennyisége, ezzel szemben a deszorbeált EE2 mennyisége a koncentrációval nőtt. A módszer során a hatóanyag közel 50-60%-a megkötődött. Az EE2 erős kötéseket képes kialakítani, hiszen deszorpció során a megkötött gyógyszerhatóanyag 30-60%-a szabadult fel a talaj felületéről. Az adszorpciós eredményekre illesztett Langmuir-izoterma alapján meghatároztam a maximális adszorpció kapacitását, miszerint a talaj grammonként 5,77 μg EE2-t képes megkötöni. Ez azt feltételezi, hogy a nagy méretű oszlopos eljárás során vizsgált eredeti szerkezetű 100 cm^3 (~150 g) talaj

szabad adszorpciós helyeinek telítéséhez közel 870 μg hatóanyagra lenne szükség. A kis méretű oszlopos kísérletek során alkalmazott Thomas, Yan és Clark modellek paramétereire kapott értékek összhangban vannak egymással és az áttörési görbék szigmoidális alakot mutattak. Az adszorpciós pontokra azonban mégis a Yan modell illeszkedett a legjobban. Az adszorpció során a hatóanyag 7-8%-a kötődött meg, deszorpció során a megkötött hatóanyag közel 50%-a szabadult fel a talaj felületéről. A Yan modell becslése szerint a talaj grammonként átlagosan 0,7 μg hatóanyagot képes megkötni. Ez azt feltételezi, hogy a nagy oszlopos eljárás során a talaj telítéséhez közel 100 μg EE2 szükséges. A szakaszos egyensúlyi módszer nagy adszorpciós kapacitást becsül, míg a fix-ágyas oszlopos kísérlet jóval kisebbet. Az oszlopos módszer áttörési görbéi alapján elmondható, hogy egy gyors emelkedő kezdeti szakasz után, az áttörési pontot elérve a görbe ellaposodik és már nem tud több hatóanyagot megkötni a talaj. Az izotermák és a modellek eredményei előre jelezték, hogy a talajt eredeti textúra mellett nem fogom tudni telíteni az EE2 nagy adszorpciós affinitása miatt. Az EE2 erős kölcsönhatást alakít ki a talajjal, hiszen a deszorpció során kevés mennyiség szabadul fel a talaj felületéről. Ezért a talaj eredeti szerkezete mellett a kísérlet során egy öntözést modellezve vizsgáltam meg a deszorpciót. Az EE2 teljes mértékben megkötődött a talajon, azonban a deszorpció során csupán a töredéke szabadult fel. Ezt követően a hatóanyag több, mint 99%-a maradt meg a talaj szemcséin. Ez a módszer az előző két eljárással szemben sokkal jobban tükrözi a környezetben lejátszódó folyamatokat.

5. Következtetések és javaslatok

Diplomamunkám célja a különböző adszorpciós modellek eredményeinek az összevetése és a talaj adszorpciós tulajdonságainak a jellemzése. Továbbá megvizsgálni, hogy a különböző eljárások esetében hasonló telítési értékeket kapok-e és azt, hogy a szakaszos egyensúlyi módszer reprezentatív eredményeket ad-e a talaj megkötőképességéről. A szakaszos egyensúlyi és a dinamikus áramlásos módszerek eredményei alapján meghatároztam a talaj adszorpciós kapacitását és affinitását. A szakaszos egyensúlyi módszer megbecsülte, hogy a talajt az eredeti textúrája mellett csak nagy mennyiségű hatóanyaggal lehet telíteni. A bolygatatlan szerkezetű talajon végzett kísérlet esetében a hatóanyag teljes mértékben megkötődött. A deszorpció folyamán nagyon csekély része, alig 0,3%-a tudott felszabadulni a talaj felületéről, ami szintén a hatóanyag erős megkötődésére utal. Az egyensúlyi módszer esetében ezzel ellenben azt tapasztaltam, hogy a hatóanyag közel fele adszorbeálódott és deszorpció során kevesebb, mint a megkötött hatóanyag fele szabadult fel a talajról. A Vér-féle mintavevőcsövek segítségével vett talajon végzett kísérletek sokkal jobban reprezentálják a gyógyszerhatóanyagok talajban történő szorpciós folyamatait. A környezeti paraméterek, úgy, mint a hőmérséklet és a nedvességtartalom megváltozásával ezen anyagok deszorbeálódhatnak, így elérhetővé válhatnak a növények számára a tápanyagfelvétel során. A szorpciós folyamatok egyensúlyi folyamatok, így folyamatos átmenet alakul ki az adszorpció és a deszorpció között, tehát kis mennyiségben, de folyamatosan a talajoldatban jelen lehet. Fontosnak tartom a gyógyszerhatóanyagok további vizsgálatát eredeti textúrájú talajmintákon és a laboratóriumi adszorpciós technikák fejlesztését. A talajt a heterogenitása miatt nehéz vizsgálni, azonban a szennyezőanyagok modellezése az eredeti textúra mellett közelebbi információt nyújt a környezetben lejátszódó folyamatokról. A talaj homogenizálását követően végzett kísérletek során nincs nagy eltérés a párhuzamos mérések között. Azonban a mintaelőkészítés során megváltozik a talaj szerkezete és módosíthatják a valós értékeket. Ugyanakkor az eredményeim alapján belátható, hogy szükségesek ezek a laboratóriumi eljárások a szennyezőanyagok viselkedésének modellezésére.

6. Összefoglalás

Az olyan szerves mikroszennyezők jelenléte a környezetben, mint a gyógyszerhatóanyagok, egyre nagyobb aggodalomra adnak okot. A talaj- és a vízszennyezés mellett az élőlényekre is káros hatással lehetnek. Ezek az anyagok a humán- és az állatgyógyászatból egyaránt változatlan formában kerülhetnek be a környezetbe. Az EE2 rendkívül stabil, így biológiailag nehezen bontható vegyület. Hidrofób tulajdonsága miatt nagy adszorpciós affinitással rendelkezik és hosszú időn át jelen lehet a környezetben. A talaj és az EE2 közötti kölcsönhatásokat számos tényező befolyásolhatja. Két ilyen folyamat az adszorpció és a deszorpció, melyek meghatározzák a hatóanyag tartózkodási idejét a talajban. A szakaszos egyensúlyi és a dinamikus áramlásos módszerek a két legelterjedtebb szorpciós eljárás laboratóriumi körülmények között. Magyarország nagy részén homoktalajon végeznek mezőgazdasági tevékenységeket, ezért is végeztem ezen a talaj típuson laboratóriumi kísérleteket az EE2 megkötődésének vizsgálatára. Diplomamunkám során a különböző módszerek eredményeit összevetettem egymással és megvizsgáltam a talaj maximális adszorpciós kapacitását. További célom volt felmérni, hogy a szakaszos egyensúlyi módszer reprezentatív képet ad-e a talaj megkötőképességéről. A szakaszos egyensúlyi eljárás során a Langmuir- és a Freundlich-izotermák illesztésével határoztam meg a maximális adszorpció kapacitását és az adszorpció erősségét. Az oszlopos rendszerben Thomas, Yan és Clark modelleket alkalmazva állapítottam meg ugyanezen paramétereket és készítettem el az áttörési görbéket. Ezen felül kísérleteket végeztem bolygatatlan, eredeti textúrájú talajoszlopon is. Az izotermák és a modellek jól illeszkedtek az adszorpciós pontokra, így reprezentatív eredményeket kaptam. Az egybevágó eredmények alapján megállapítható, hogy az EE2 és a talaj között erős kölcsönhatás alakul ki. Az egyensúlyi és az oszlopos eredményeket összehasonlítva a talaj eredeti textúrája mellett végzett kísérletekkel, arra következtethetünk, hogy túlbecsülik a deszorbeált hatóanyag mennyiségét. A Vér-féle csövekkel végzett kísérletek sokkal jobban tükrözik a terepi folyamatokat. Az igen alacsony mértékű deszorpció további problémákat vethet fel, hiszen a hatóanyag elérhető állapotban van jelen a növények számára. A tápanyagfelvétel során a hatóanyag elraktározódhat a növényi szövetekben, így megjelenhet az élelmiszerekben és bekerülhet az emberi és az állati szervezetekbe.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani külső témavezetőmnek, Szabó Lilinek, akinek a szakmai támogatása és a kísérletek során kapott segítsége nélkül nem sikerült volna a diplomadolgozatom. Különösen hálás vagyok a türelméért és az iránymutatásért, amely a dolgozat tartalmának és szerkezetének kialakításában segített.

Köszönettel tartozom Sebők András belső témavezetőmnek a diplomamunkám formai szerkezetében kapott segítségéért.

További köszönettel tartozom Jakab Gergelynek a szakmai tanácsaiért és Szalai Zoltánnal való mintavételezésben kapott segítségéért. Köszönöm Bauer Lászlónak és Kovácsné Varga Katalinnak, hogy türelemmel és lelkiismeretesen segítették a laboratóriumi munkámat.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani édesanyámnak a támogatásáért és mindazoknak, akik valamilyen további formában segítették a diplomamunkám elkészítését.

A diplomamunka elkészítése a 2021-1.2.4-TÉT-2021-00029 számú projekt keretében valósult meg *(Költséghatékony bioadszorbensek fejlesztése vízben lévő mikroszennyezők eltávolítására: nemzetközi együttműködés a Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont és a portugál University of Minho között)*.

8. Irodalomjegyzék

- Ahmed, M.J. & Hameed, B.H. (2018): Removal of emerging pharmaceutical contaminants by adsorption in a fixedbed column: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149: 257-266.
- Balarak, D., Khatibi, A. D. & Chandrika, K. (2020): Antibiotics Removal from Aqueous Solution and Pharmaceutical Wastewater by Adsorption Process: A Review. *International Journal of Pharmaceutical Investigation*, 10 (2): 106-111.
- Barreiros, L., Queiroz, J. F., Magalhães, L. M., Silva, A. M. T. & Segundo, M. A. (2015): Analysis of 17- β -estradiol and 17- α -ethinylestradiol in biological and environmental matrices — A review. *Microchemical Journal*, 126: 243-262.
- Boxall, A. B. A., Johnson, P., Smith, E. J., Sinclair, S. J., Stutt, E. & Levy, L. S. (2006): Uptake of Veterinary from Soils into Plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54.
- Chefetz, B., Mualem, T. & Ben-Ari, J. (2008): Sorption and mobility of pharmaceutical compounds in soil irrigated with reclaimed wastewater. *Chemosphere* 73: 1335-1343.
- Chen, K.-L., Liu, L.-C. & Chen, W.-R. (2017): Adsorption of sulfamethoxazole and sulfapyridine antibiotics in high organic content soils. *Environmental Pollution*, 231 (1): 1163-1171.
- Couto, C. F., Lange, L. C. & Amaral, M. C.S. (2019): Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 32.
- Cruza, M. A. P., Guimaraes, L. C. M., Junior, E. F. C., Rocha, S. D. F. & Mesquita, P. L. (2019): Adsorption of crystal violet from aqueous solution in continuous flow system using bone char. *Chemical Engineering Communications*.
- Domokos E. (2004): Talajvédelem, talajtan. In: Fülek György (szerk.): Környezetmérnöki Tudástár, Pannon Egyetem jegyzet, Veszprém, 277p.
- Fenyvesi, É., Barkács, K., Gruiz, K., Varga, E., Kenyeres, I., Záray, Gy. & Sente, L. (2020): Removal of hazardous micropollutants from treated wastewater using cyclodextrin bead polymer – A pilot demonstration case. *Journal of Hazardous Materials* 383.
- Filep Gy. (1988): Talajkémia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 293 p.

- Filep, T., Szabó, L., Kondor, A. Cs., Jakab, G. & Szalai, Z. (2021): Evaluation of the effect of the intrinsic chemical properties of pharmaceutically active compounds (PhACs) on sorption behaviour in soils and goethite. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 215.
- Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010): Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 158: 2-10.
- Franco, M. A. E., Carvalho, C. B., Bonetto, M. M., Soares, R. P. & Feris, L. A. (2018): Diclofenac removal from water by adsorption using activated carbon in batch mode and fixed-bed column: Isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, 181: 145-154.
- Gaffney, V. de J., Cardoso, V. V., Cardoso, E., Teixeira, A. P., Martins, J., Benoliel, M. J. & Almeida, C. M. M. (2017): Occurrence and behaviour of pharmaceutical compounds in a Portuguese wastewater treatment plant: Removal efficiency through conventional treatment processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 24.
- Gallego, S. & Martin-Laurent, F. (2020): Impact of PhACs on Soil Microorganisms. Interaction and Fate of Pharmaceuticals in Soil-Crop Systems. *The Handbook of Environmental Chemistry*, 103.
- Guillossou, R., Roux, J. L., Mailler, R., Vulliet, E., Morlay, C., Nauleau, F., Gasperi, J. & Rocher, V. (2019): Organic micropollutants in a large wastewater treatment plant: What are the benefits of an advanced treatment by activated carbon adsorption in comparison to conventional treatment? *Chemosphere*, 218: 1050-1060.
- Guo, X., Yang, C., Wu, Y. & Dang, Z. (2014): The influences of pH and ionic strength on the sorption of tylosin on goethite. *Environmental Science and Pollution Research*, 21: 2572–2580.
- Helmenstine A. M. (2019): What Adsorption Means in Chemistry, ThoughtCo.
<https://www.thoughtco.com/definition-of-adsorption-605820> (2023 április)
- Hendrickx, J. M.H., Dam, R. L. & Borchers, B. (2003): Worldwide distribution of soil dielectric and thermal properties. SPIE-The International Society for Optical Engineering.
- Karches T. (2020): Kis kapacitású szennyvíztisztító létesítmények. Nemzeti Közzolgálati Egyetem jegyzet, Budapest, 266 p.
- Kim, Y. K., Lim, S. J., Han, M. H. & Cho, J. Y. (2012): Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types. *Geoderma*, 185-186: 97-101.

- Knisz J. & Vadkerti E. (2021): Szerves mikroszennyezők a környezetben. Nemzeti Közzolgálati Egyetem jegyzet, Budapest, 98p.
- Kondor, A. Cs., Jakab, G., Vancsik, A., Filep, T., Szeberényi, J., Szabó, L., Maász, G., Ferincz, Á., Dobossy, P. & Szalai, Z. (2020): Occurrence of pharmaceuticals in the Danube and drinking water wells: Efficiency of riverbank filtration. *Environmental Pollution* 265.
- Kosma, C. I., Kapsi, M. G., Konstas, P.-S. G., Trantopoulos, E. P., Boti, V. I., Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. (2020): Assessment of multiclass pharmaceutical active compounds (PhACs) in hospital WWTP influent and effluent samples by UHPLC-Orbitrap MS: Temporal variation, removals and environmental risk assessment. *Environmental Research*, 191.
- Kumari, U., Mishra A., Siddiqi, H. & Meikap, B.C. (2021): Effective defluoridation of industrial wastewater by using acid modified alumina in fixed-bed adsorption column: Experimental and breakthrough curves analysis. *Journal of Cleaner Production*, 279.
- Kümmerer K. (2010): Pharmaceuticals in the Environment. *Annual Review of Environment and Resources*, 35: 57-75.
- Laak, T. L. T., Gebbink, W. A. & Tolls, J. (2005): The effect of pH and ionic strength on the sorption of sulfachloropyridazine, tylosin, and oxytetracycline to soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (4): 904-911.
- Lacey M. (2004): Inside Insight: What in the world are xenobiotics? *Journal (American Water Works Association)*, 96 (5): 2.
- Liu, J.-L. & Wong, M.-H. (2013): Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs): A review on environmental contamination in China. *Environment International*, 59: 208-224.
- Maász, G., Mayer, M., Zrínyi, Z., Molnár, É., Kuzma, M., Fodor, I., Pirger, Zs. & Takács, P. (2019): Spatiotemporal variations of pharmacologically active compounds in surface waters of a summer holiday destination. *Science of the Total Environment* 677: 545-555.
- Majumder, A., Guptab, B. & Guptac, A. K. (2019): Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environmental Research*, 176.
- Makó, A., Szabó, B., Rajkai, K., Szabó, J., Bakacsi, Zs., Labancz, V., Hernádi, H. & Barna, Gy. (2019): Evaluation of soil texture determination using soil fraction data resulting from laser diffraction method. *International Agrophysics* 33: 445-454.

- Manasfi, R., Labad, F. & Montemurro, N. (2020): Development of Methods for the Determination of PhACs in Soil/ Earthworm/Crop System Irrigated with Reclaimed Water. In: Sandra Pérez Solsona, Nicola Montemurro, Serge Chiron, Damià Barceló (ed.): Interaction and Fate of Pharmaceuticals in Soil-Crop Systems.
- McCallum, E. A., Hyung, H., Do, T. A., Huang, C.-H. & Kim J.-H. (2008): Adsorption, desorption, and steady-state removal of 17-estradiol by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 319: 38-43.
- Menon, N. G., Mohapatra, S., Padhye, L. P., S. Tatiparti, S. V. & Mukherji, S. (2020): Review on Occurrence and Toxicity of Pharmaceutical Contamination in Southeast Asia. In: Kumar, M., Snow, D. & Honda R. (ed.): Emerging Issues in the Water Environment during Anthropocene. Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering. Springer, Singapore, 365 p., 63-91. p.
- Molnár S., Barna Gy., Draskovits E., Földényi R., Hernádi H., Bakacsi Zs. & Makó A. (2019): A BET-fajlagos felület, a humuszanyagok és további talajtulajdonságok összefüggéseinek vizsgálata jellemző hazai talajtípusokon. *Agrokémia és Talajtan*, 68 (1): 57-77.
- Monneret C. (2016): What is an endocrine disruptor? *Comptes Rendus Biologies*, 340: 403-405.
- MSz-08-0206-2:1978. A talaj egyes kémiai tulajdonságainak vizsgálata. Laboratóriumi vizsgálatok
- Nagy E. (2019): Kationos tenziddel kezelt talajok kapilláris vízemelésének, valamint egyéb talajfizikai tulajdonságainak vizsgálata. Doktori (PhD) értekezés, PE, Keszthely, 203p.
- OECD Guideline for testing of chemicals 106, (2000). Adsorption–desorption. Using a Batch Equilibrium Method. Adopted by the Council on 21th January 2000.
- Oliveira, R. F., Nunes, K. G. P., Jurado I. V., Amador, I. C. B., Estumano, D. C. & Féris, L. A. (2020): Cr (VI) adsorption in batch and continuous scale: A mathematical and experimental approach for operational parameters prediction. *Environmental Technology & Innovation*, 20.
- Papagiannaki, D., Belay, M. H., Gonçalves, N. P.F., Robotti, E., Bianco-Prevot, A., Binetti, R. & Calza, P. (2022): From monitoring to treatment, how to improve water quality: The pharmaceuticals case. *Chemical Engineering Journal Advances*, 10.
- Patel H. (2021): Comparison of batch and fixed bed column adsorption: a critical review. *International journal of Environmental Science and Technology*, 19.

- Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C. U. & Mohan, D. (2019): Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods. *Chemical Reviews*, 119 (6): 3510-3673.
- Paz, A., Tadmor, G., Malchi, T., Blotevogel, J., Borch, T., Polubesova, T. & Chefetz, B. (2016): Fate of carbamazepine, its metabolites, and lamotrigine in soils irrigated with reclaimed wastewater: sorption, leaching and plant uptake. *Chemosphere*, 160: 22–29.
- Pennel K.D. (2002): Specific Surface Area. In: Dane, J. H. & Topp, G. C. (ed.): *Methods of Soil Analysis: Part 4 Physical Methods*. SSSA Book Series, USA, 1692 p., 295-315. p.
- Petróczy F. (2022): Agricultural recovery of municipal waste water and sewage sludge in Hungary.
- Piccin, J. S., Cadaval, T. R. S., Pinto, L. A. A., & Dotto, G. L. (2017): Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*: 19-51.
- Pirger Zs. (2017): Hormonok és gyógyszermaradványok a vizeinkben. *Vgfhkl szaklap*, 12.
- Sakaji, R. H., Book, S., Hultquist, R. & Haberman, R. (2004): Xenobiotics: What Are They and Why Are We So Concerned About Them? *Journal (American Water Works Association)*, 96 (5): 58-64.
- Staszny, Á., Dobosy, P., Maász, G., Szalai, Z., Jakab, G., Pirger, Zs., Szeberényi, J., Molnár, É., Pap, L. O., Juhász, V., Weiperth, A., Urbányi, B., Kondor, A. Cs. & Ferincz, Á. (2021): Effects of pharmaceutically active compounds (PhACs) on fish body and scale shape in natural waters. *PeerJ*.
- Szabó, L., Vancsik, A., Király, Cs., Ringer, M., Kondor, A., Jakab, G., Szalai, Z. & Filep, T. (2020): Investigation of the sorption of 17 α -ethynylestradiol (EE2) on soils formed under aerobic and anaerobic conditions. *Chemosphere*, 240.
- Szabó, Zs., Szoboszlai, N., Jámbo, É., Gulyás, G., Lóránd, T., Ohmacht, R., Záray, Gy. & Mihucz, V. G. (2013): Determination of four dipyrone metabolites in Hungarian municipal wastewater by liquid chromatography mass spectrometry. *Microchemical Journal* 107: 152-157.
- Szalai Z. & Jakab G. (2011): Bevezetés a talajtanba környezettanoknak. Eötvös Loránd Tudományegyetem jegyzet, Budapest, 167 p.
- Tasnádi G. (2022): Szennyvíziszap-kezelés, -elhelyezés és -hasznosítás. Nemzeti Agrárgazdasági Kamara.

- Tian, B., Hua, S., Tian, Y. & Liu, J. (2020): Cyclodextrin-based adsorbents for the removal of pollutants from wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28: 1317-1340.
- Wang, T.-H., Li, M.-H. & Teng, S.-P. (2009): Bridging the gap between batch and column experiments: A case study of Cs adsorption on granite. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (1): 49-145.
- Wang, S. & Wang, H. (2015): Adsorption behavior of antibiotic in soil environment: a critical review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 9 (4): 565-574.
- Wei, Z., Wang, J. J., Hernandez, A. B., Warren, A., Park, J.-H., Meng, Y., Dodla, S. K. & Jeong, C. (2019): Effect of biochar amendment on sorption-desorption and dissipation of 17 α ethinylestradiol in sandy loam and clay soils. *Science of the Total Environment*, 686: 959-967.
- Xie, Z., Lu, G., Liu, J., Yan, Z., Ma, B., Zhang, Z. & Chen, W. (2015): Occurrence, bioaccumulation, and trophic magnification of pharmaceutically active compounds in Taihu Lake, China. *Chemosphere*, 138: 140-147.
- Xu, Y., Yu, X., Xu, B., Peng, D. & Guo, X. (2021): Sorption of pharmaceuticals and personal care products on soil and soil components: Influencing factors and mechanisms. *Science of the Total Environment*, 753.
- Yan, Q., Gao, X., Chen, Y.-P., Peng, X.-Y., Zhang, Y.-X., Gan, X.-M., Zi, C.-F. & Guo, J.-S. (2014): Occurrence, fate and ecotoxicological assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater and sludge from wastewater treatment plants in Chongqing, the Three Gorges Reservoir Area. *Science of the Total Environment*, 470-471: 618-630.
- Zhang, W., Tang, X. & Thiele-Bruhn, S. (2021): Interaction of pig manure-derived dissolved organic matter with soil affects sorption of sulfadiazine, caffeine and atenolol pharmaceuticals. *Environmental Geochemistry and Health*, 43: 4299-4313.
- Zhi, D., Yang, D., Zheng, Y., Yang, Y., He, Y., Luo, L. & Zhou, Y. (2019): Current progress in the adsorption, transport and biodegradation of antibiotics in soil. *Journal of Environmental Management*, 251.

9. Nyilatkozatok

NYILATKOZAT

a diplomadolgozat nyilvános hozzáféréseiről és eredetiségről

A hallgató neve: PÉK ANNAMÁRIA VIRÁG
A Hallgató Neptun kódja: GJV190
A dolgozat címe: ADSZORPCIÓS ELJÁRÁSOK ÖSSZEHASONLÍTÁSA AZ
ETINILÖSZTRADIOL MEGKÖTÖDÉSÉN KERESZTÜL
EGY MEZŐGAZDASÁGI HOMOKTALAJON
A megjelenés éve: 2023
A konzulens tanszék neve: TALAJTANI TANSZÉK

Kijelentem, hogy az általam benyújtott diplomadolgozat egyéni, eredeti jellegű, saját szellemi alkotásom. Azon részeket, melyeket más szerzők munkájából vettem át, egyértelműen megjelöltem, s az irodalomjegyzékben szerepeltettem.

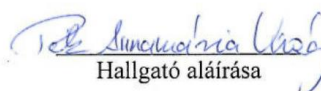
Ha a fenti nyilatkozattal valótlan állítottam, tudomásul veszem, hogy a Záróvizsga-bizottság a záróvizsgából kizár és a záróvizsgát csak új dolgozat készítése után tehetek.

A leadott dolgozat, mely PDF dokumentum, szerkesztését nem, megtekintését és nyomtatását engedélyezem.

Tudomásul veszem, hogy az általam készített dolgozatra, mint szellemi alkotás felhasználására, hasznosítására a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem mindenkor szellemi tulajdon-kezelési szabályzatában megfogalmazottak érvényesek.

Tudomásul veszem, hogy dolgozatom elektronikus változata feltöltésre kerül a Magyar Agrár- és Élettudományi Egyetem könyvtári repozitori rendszerébe.

Kelt: 2023 év 04 hó 26 nap


Hallgató aláírása

**KONZULTÁCIÓS
NYILATKOZAT**

PÉK ANNAMÁRIA VIRÁG (hallgató Neptun azonosítója: GJV19O) konzulenseként nyilatkozom arról, hogy a diplomadolgozatot áttekintettem, a hallgatót az irodalmi források korrekt kezelésének követelményeiről, jogi és etikai szabályairól tájékoztattam.

A diplomadolgozatot a záróvizsgán történő védeésre javaslom / nem javaslom.

A dolgozat állam- vagy szolgálati titkot tartalmaz: igen nem

Kelt: 2023 év 04 hó 26 nap


Belső konzulens